

150660

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI YENİ SCHIFF BAZI LİGANDLARIN HAZIRLANMASI
VE
ÖZELLİKLERİNİN SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE
İNCELENMESİ**

Cezmi KAYAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

150660

**DİYARBAKIR
HAZİRAN - 2004**

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Cezmi KAYAN tarafından yapılan bu çalışma , jürimiz tarafından
Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM

Üye : Doç. Dr. Kemal GÜVEN.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nermin BİRİCİK.....

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

21/07/2004

Prof. Dr. Çetin AYTEKİN

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ



TEŐEKKÜR

Tez çalıŐmasını planlayan, yÖneten ve çalıŐmalarım boyunca yakın ilgi ve desteğini gÖrdüğüm tez danışmanım değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Nermin BİRİCİK'e sonsuz saygı ve teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalıŐmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, büyük yardım ve teŐviklerini gÖrdüğüm sayın hocam Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM'e Őükranlarımı sunarım.

Her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, analizlerin alınmasında yardımcı olan ArŐ. Gör. Feyyaz DURAP'a, yardım ve destekleri için Doç. Dr. Necmettin PİRİNİOğLU ve Dr. Mehmet DOęRU'ya teŐekkür etmeyi bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

AMAÇ.....	I
ÖZET.....	II
SUMMARY.....	III
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Schiff bazları hakkında genel bilgi.....	1
1.2 Adlandırma ve sınıflama.....	1
1.3 Schiff bazlarının hidrolizi.....	2
1.4 Schiff bazlarında tautomerizm.....	3
1.5 Schiff bazlarının polimerizasyonu.....	4
1.6 Schiff bazlarının sentez yöntemleri.....	5
1.7 Kompleks sentez yöntemleri.....	8
1.8 Schiff bazlarının asit katalizliğinde oluşum mekanizması.....	8
1.9 Schiff bazı oluşumunun kinetiği.....	11
1.10 Schiff bazlarında hidrojen bağı.....	12
1.11 Schiff bazlarının stereokimyası.....	13
1.12 Schiff bazlarının genel fiziksel özellikleri.....	14
1.13 Schiff bazlarının kullanım alanları.....	14
1.14 Schiff bazlarının termokromik ve fotokromik etkileri.....	15
1.15 Schiff bazlarının biyolojik aktiviteleri.....	16
1.16 Schiff bazlarının metal kompleksleri.....	19
1.17 Schiff bazı komplekslerinin kullanım alanları.....	20
1.18 Schiff bazı sentezinde metal iyonlarının yönlendirici etkileri.....	21
2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	22
3 MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler.....	31
3.2 Kullanılan cihazlar.....	31
3.3 Yöntem.....	32
3.3.1 N,N'-Bis(asetilaseton)4,4'-diaminodifenilmetan.....	32
3.3.2 N,N'-Bis(3-kloroasetilaseton)4,4'-diaminodifenilmetan.....	32
3.3.3 N,N'-Bis(salisiliden)4,4'-diaminodifenilmetan.....	32

3.3.4 N,N'-Bis(m-toluiliden)4,4'-diaminodifenilmetan.....	33
3.3.5 N,N'-Bis(benziliden)4,4'-diaminodifenilmetan.....	33
3.3.6 N,N'-bis[3-okza-1,5bis(o-karboksaldehidenfenoksi)pentan]m-fenilendiamin.....	33
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR.....	34
4.1 N,N'-Bis(asetilaseton)4,4'-diaminodifenilmetan.....	34
4.2 N,N'-Bis(3-kloroasetilaseton)4,4'-diaminodifenilmetan.....	34
4.3 N,N'-Bis(salisiliden)4,4'-diaminodifenilmetan.....	35
4.4 N,N'-Bis(m-toluiliden)4,4'-diaminodifenilmetan.....	35
4.5 N,N'-Bis(benziliden)4,4'-diaminodifenilmetan.....	35
4.6 N,N'-Bis[3-okza-1,5bis(o-karboksaldehidenfenoksi)pentan]m-fenilendiamin.....	36
5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
KAYNAKLAR.....	40
SPEKTRUMLAR.....	46
Bileşik 1 in IR spektrumu.....	47
Bileşik 2 nin IR spektrumu.....	47
Bileşik 3 ün IR spektrumu.....	48
Bileşik 4 ün IR spektrumu.....	48
Bileşik 5 in IR spektrumu.....	49
Bileşik 6 nın IR spektrumu.....	49
Bileşik 1 in NMR spektrumu.....	50
Bileşik 3 ün NMR spektrumu.....	50
Bileşik 4 ün NMR spektrumu.....	51
Bileşik 6 nın NMR spektrumu.....	51
Bileşik 1 in UV spektrumu.....	52
Bileşik 2 nin UV spektrumu.....	52
Bileşik 3 ün UV spektrumu.....	53
Bileşik 4 ün UV spektrumu.....	53
Bileşik 5 in UV spektrumu.....	54
Bileşik 6 nın UV spektrumu.....	54
Özgeçmiş.....	55

AMAÇ

Schiff bazları koordinasyon kimyasında önemli bir konudur. Bu alandaki araştırmalar diğer faydalarının yanında biyolojik modelleme uygulamaları ve katalizör kimyası açısından teşvik edilmiştir. Schiff bazı kompleksleri değişik alanlarda katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle ligand olarak kullanılabilir bazı yeni Schiff bazlarının eldesinin ve özelliklerinin incelenmesinin yararlı olacağı düşünöldü.

Bu amaçla altı yeni Schiff bazı hazırlandı ve yapıları element analizi, IR, ¹H-NMR, UV-görünür alan spektroskopik yöntemleriyle belirlendi.



ÖZET

Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezlenmesi son yıllarda daha da önem kazanmıştır. Bu önem değişik nedenlerden kaynaklanıyor. Bazı biyolojik işlemlerde önemli bir rol oynarlar. Bir çok enzimatik tepkimede araürün olarak oluşurlar. Biyomoleküllerin yapısının ve biyolojik işlemlerin anlaşılmasında biyolojik model olarak kullanılırlar. Endüstride farmasotik amaçlı bazı kimyasal maddelerin, boyarmaddelerin, plastiklerin insektisitlerin (böcek öldürücü) ve fungusitlerin (mantar öldürücü) üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılırlar.

Bazı önemli endüstriyel işlemlerde katalizör olarak kullanılmaları hakkında literatürde bir çok çalışma vardır.

Bu çalışmada 4,4'-diaminodifenilmetan (4,4'-metilendianilin) ile asetilaseton, 3-kloroasetilaseton, salisilaldehit, benzaldehit, m-tolualdehit etkileştirilerek 5 tane Schiff bazı sentezlendi. Ayrıca, m-fenilendiamin ile 3-okza-1,5-bis(o-karboksaldehitfenoksi)pentan etkileştirilerek makrosiklik bir Schiff bazı sentezlendi.

Bu altı yeni ligandın yapıları IR, ¹H-NMR, UV-görünür alan spektroskopisi ve element analizi yöntemleriyle aydınlatıldı.

Bu ligandların bazı metal kompleksleri sentezlendiyse de yapıları henüz aydınlatılmadı.

SUMMARY

Syntheses of Schiff bases and their metal complexes have received growing interest due to a variety reasons. They play a crucial role in some biological processes. They are formed as intermediates in many enzymatic reactions. They are used as biological models in understanding the structure of biomolecules and biological processes. They are also used as starting materials for the production of pharmaceuticals, dyestuffs, plastics, insecticides and fungicides in industry.

There is extensive literature on their use as catalysts in some important industrial processes.

In this study, five Schiff bases have been synthesized by the condensation of 4,4'-diaminodiphenylmethane (4,4'-methylenedianiline) with acetylacetone, 3-chloroacetylacetone, salicylaldehyde, benzaldehyde and m-tolualdehyde. In addition, a macrocyclic Schiff base has been synthesized by the reaction of m-phenylene with 3-oxa-1,5-bis(o-carboxaldehydephenoxy)pentane.

These new six ligands have been characterized by IR, ¹H-NMR, UV-vis spectroscopy and elemental analysis.

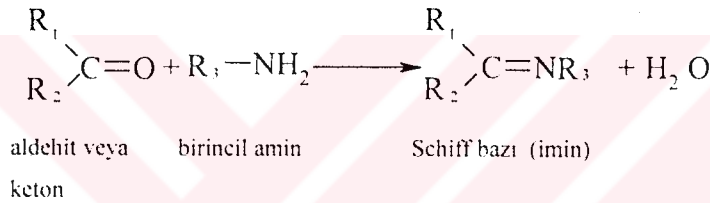
Even though some metal complexes of these ligands have been synthesized, their structures have not been determined yet.

1.GİRİŞ

1.1. Schiff Bazları Hakkında Genel Bilgi

Genel olarak karbonil bileşiklerinin birincil amin, hidroksil amin, semi karbazit ve sübstütüe hidrazin gibi azot içeren bazik maddelerle olan kondensasyon tepkimeleri organik kimyanın önemli bir alanını oluşturmaktadır. Bu bazik maddeler karbonil bileşiklerini karakterize eden türevlerin sentezinde kullanıldıkları için karbonil reaktifleri olarak adlandırılırlar.

İminler, aldehit ve ketonların birincil aminlerle kondensasyonu sonucu oluşan bileşiklerdir. Bu bileşikler, özellikle N-sübstütüe iminler ilk defa 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff [1] tarafından sentezlendiği için daha yaygın bir kullanımla ‘Schiff bazları’ olarak adlandırılırlar.



Şekil 1.1 Schiff bazı oluşumunun genel formülü

1.2 Adlandırma ve sınıflandırma

Schiff bazlarının sınıflandırılması türedikleri amin bileşiğine göre yapılabilir. Birincil bir aminden oluşan Schiff bazlarına imin, anilinden oluşanlara anil, hidrazinden oluşanlara hidrazon, semikarbazitlerden oluşanlara semikarbazon, hidroksil aminlerden oluşanlara oksim denir.

Schiff bazları genellikle türetildikleri aldehit yada ketonun adına –imin kelimesi eklenerek veya –aldimin ve –ketimin soneleri kullanılarak adlandırılırlar.

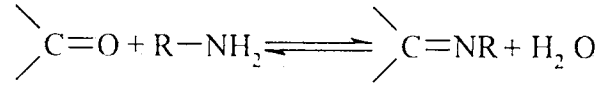
Özellikle karışık yapıdaki aminlerden türeyen veya amindeki fonksiyonel bir grubun vurgulanması istenilen bileşiklerde aldehit veya keton kısmı bir sübstütüent olarak ele alınıp ‘iliden’ soneki kullanılarak adlandırılırlar. Örneğin, PhCH=N-C₆H₄SO₃H bileşiği N-benzilidensülfanilik asit olarak adlandırılır.

Reaksiyon sonucunda oluşan C=N çift bağına azometin bağı denir ve bu bağı içeren bileşiklere ‘azometinler’ denir.

1.3 Schiff bazlarının hidrolizi

Schiff bazlarının oluşum reaksiyonuna (şekil 1.1) göre reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle ortamın susuz olması gerekmektedir. Denge su kaybıyla sağa kayabilir. Bu nedenle azeotropik damıtma yada Na_2SO_4 gibi nem çekici maddelerle veya moleküler elek ile denge sağa kaydırılır. Azeotropik damıtma yapabilmek için kondensasyonlar genellikle su ile azeotropik bir karışım yapabilen (etanol vb.) bir çözücüde yapılır.

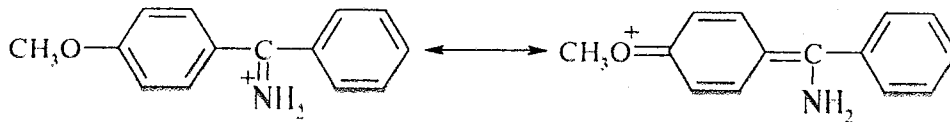
Schiff bazları alkalilere karşı mutlak olarak dayanıklı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidroliz olurlar ve kendilerini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar.



Bu reaksiyon iki yönlüdür. Denge, reaksiyonun bitimine yakındır. Azot atomunda en az bir tane ortaklanmamış elektron çifti içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler. Çünkü azot atomuna elektronegatif bir süstitüent bağlanmış olması iminlerin termodinamik kararlılıklarını hissedilir derecede artırır. Örneğin azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile $-\text{NH}$ grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil veya aril süstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize daha çok dayanıklıdırlar.

Konjügasyonun azometin bağının termodinamik kararlılığını artırması nedeniyle alkil aril ketiminler, alifatik ketiminlerden; diaril ketiminler de alkil aril ketiminlerden daha kararlıdır [2].

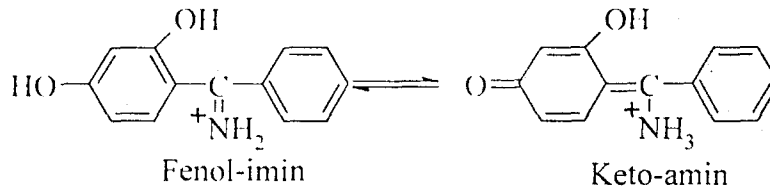
Orto ve para metoksi süstitüentli diaril ketiminler de oldukça yavaş hidrolizlenirler. Hidrolize karşı dayanıklılıkları rezonans yapabilmelerinden ileri gelir.



Şekil 1.2 Para metoksi süstitüentli diaril ketiminlerin rezonans yapıları

Orto pozisyonundaki bir sübstitüent meta ve para pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı daha dayanıklı yapmaktadır.

Konjügasyon ve indüktif etkiler dışında bir çok faktör azometin bağının reaktivliğini etkiler. Orto ve para hidroksi sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı alışılmışın dışında dayanıklıdır. Bunun nedeni fenol \leftrightarrow imin, keto \leftrightarrow amin tautomerizmidir (Schiff bazlarındaki tautomerizm aşağıda açıklanacaktır):

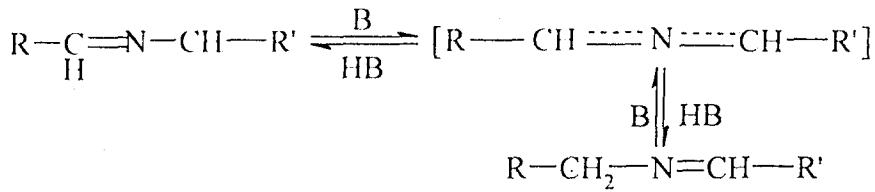


Şekil 1.3 Orto ve para hidroksi sübstitüe diaril ketiminlerde fenol \leftrightarrow imin, keto \leftrightarrow amin tautomerizmi

Keto-amin halindeki ordo ve para hidroksi sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızı yavaştır. Çünkü keto hali hidrolize karşı dayanıklıdır.

1.4 Schiff bazlarında tautomerizm

Schiff bazlarında, azometin grubunun hem azot hem de karbon atomu sübstitüe olabileceğinden karbonil bileşiklerinde mümkün olmayan oldukça sabit bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğerine aktarılır.

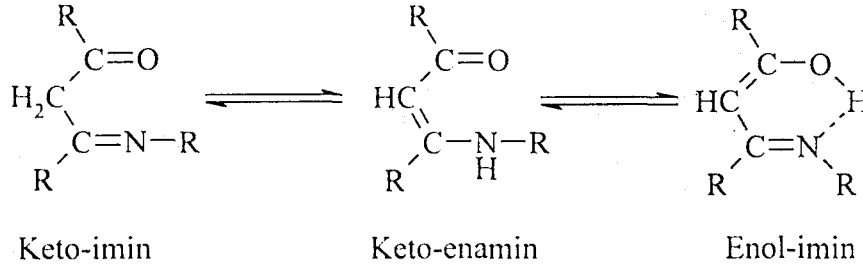


B: Baz HB: Asit

Şekil 1.4 Schiff bazlarında tautomerizm

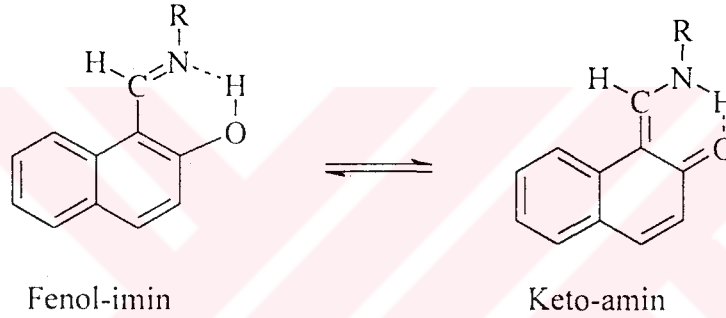
Bu şekildeki tautomerizm, pridoksal ve α -aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik öneme sahiptir.

Alifatik β -diketonların monoazometinli türevleri, keto \leftrightarrow imin,keto \leftrightarrow enamin ve enol \leftrightarrow imin olmak üzere üç tane tautomer formülüne sahiptir.



Şekil 1.5 Alifatik β -diketonların monoazometinli türevlerinin tautomer yapıları

Orto hidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tür tautomerik form vardır. Bu iki tautomerik formun varlığı ^{13}C -NMR [3.4], ^1H -NMR [5], UV [6] spektroskopik yöntemleri ve X ışınları kristallografisi [7] yöntemi ile belirlenmiştir.



Şekil 1.6 Orto hidroksi içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin tautomerizmi

Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1971 yılında 1-hidroksi naftaldimin bileşiklerinde gösterildi [8]. 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden hazırlanan Schiff bazları üzerine yapılan daha sonraki çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu UV ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle bulundu [9,10].

1.5 Schiff bazlarının polimerizasyonu

Monomer olarak elde edilen Schiff bazlarının polimerizasyonu yapılabilir. Aşağıda örnek bir çalışma verilmiştir:

(0.5 g) N-vinil-2-pirolidon ile α,α' -azobisisobutironitril (0.25 g) susuz dioksanda (5 ml) çözülür. Bu karışım bir cam kaba konularak N_2 atmosferinde ağzı kapatılır. 72 saat süreyle 50°C de bırakılır. Oluşan karışım eter çözeltisine dökülerek

çöken kısım iki kez eterle yıkanarak karakteristik vinil polimer bantları (2930 ve 2860 cm^{-1}) gösteren polimer elde edilir [11].

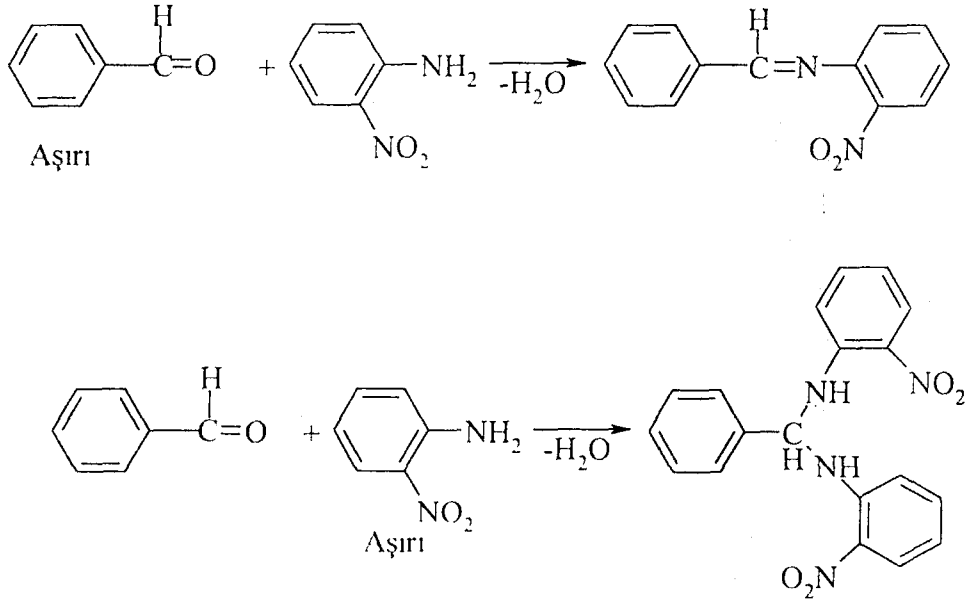
1.6 Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda aldehitte para konumunda elektron çekici bir süstitüentin bulunmasının reaksiyon hızını artırdığı görülürken, bu grubun aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı görülmüştür.

Tersiyer alkil gruplarına sahip aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarda imin verirler.

Ketonlardan özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon suyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi sorunları ortaya çıkar. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlerden daha fazla sterik engelli oluşlarıyla açıklanır. Aromatik ketonların aminlerle reaksiyonu alifatik ketonların reaksiyonlarından daha yavaştır.

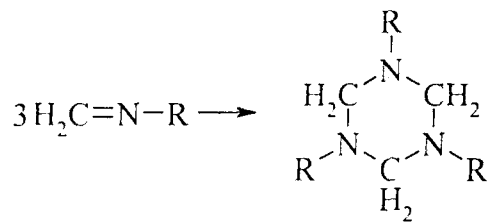
Schiff bazlarının elde edilmesinde reaksiyon şartlarının olduğu kadar, kullanılan reaktif oranlarının da önemi vardır. Örneğin o-nitroanilin, aşırı benzaldehit ile tepkimeye girdiğinde N-benziliden-o-nitroanilin Schiff bazı oluşur [12]. Oysa aynı reaksiyon o-nitroanilin ile yapılsa Schiff bazı değil, başka bir nitro bileşiği meydana gelir [13]. Güçlü elektron çekici olan nitro grubu karbon-azot çift bağındaki karbon atomunu elektron bakımından zayıflatır. Başka bir amin molekülü (aşırısı) bu bağa kolaylıkla saldırır:



Şekil 1.7 Orto nitroanilin ile benzaldehitin iki ayrı şekilde tepkimesi

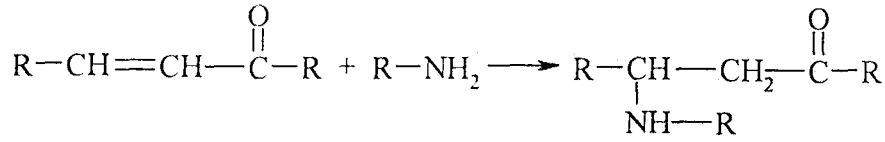
Aromatik aminler ile aldehitlerin çözücüsüz ortamdaki tepkimesinden araürünler elde edilmiştir. Bu araürünler ya serbest baz yada bu bazların tuzları şeklindedir. Havadaki nem ile amin ve aldehite kolaylıkla bozunabilirler.

Küçük molekülü aldehitlerden oluşan Schiff bazları doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve halkalı trimer bileşiklerini meydana getirir [14].



Şekil 1.8 Küçük molekülü aldehitlerden oluşan Schiff bazlarının trimerizasyonu

α -, β -Doymamış ketonlar ise aminlerle azometin bileşikleri vermezler. Bu ketonlar çift bağa katılma sonucu β -aminoketonları verirler.

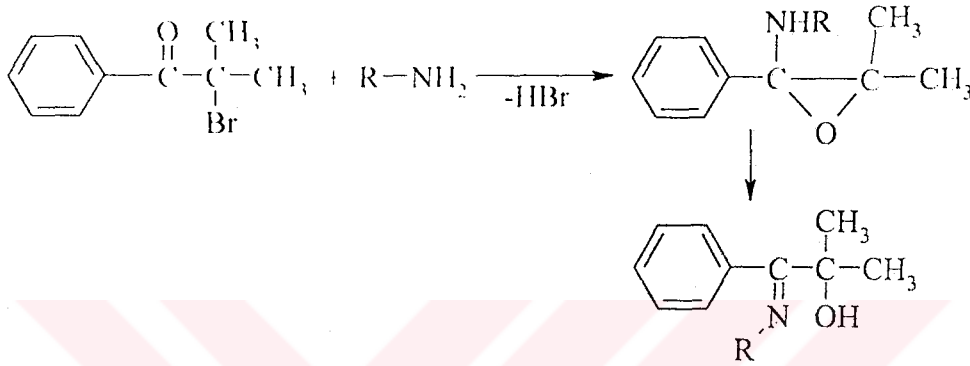


α - β -doymamış keton

β -aminoketon

Şekil 1.9 α - β -doymamış ketonların aminlerle tepkimesi

α -Bromoketonlar, alkil aminlerle α -hidroksiiminleri verirler. Reaksiyon epoksit ara basamağı üzerinden yürümektedir.

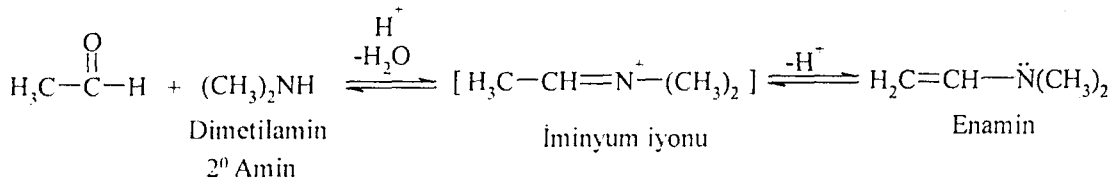


Şekil 1.10 α -Bromoketonların alkil aminlerle tepkimesi

α -Aminoasitlerin oluşturdukları Schiff bazları yeterince kararlı olmadıklarından dolayı izole edilemezler.

Amonyak ile tepkimeden elde edilen iminler dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşir.

Birincil aminler, aldehit ve ketonlarla iminleri verirken ikincil aminler aldehit ve ketonlarla iminyum iyonlarını oluşturur. İminyum iyonları da daha sonraki bir tepkimeyle enamini (vinil aminleri) verir [21].



Şekil 1.11 İkincil aminlerin aldehit veya ketonlarla tepkimesi sonucu enamilerin oluşması

Schiff bazı sentezinde kullanılan bazı yöntemler şunlardır:

A) Aldehit veya keton ile amin, pentanda karıştırılır. Reaksiyonda oluşan su, azeotrop karışımında birkaç saat karıştırılmayla uzaklaştırılır. Oluşan ürün ayrılır.

B) Aldehit veya keton ile amin, benzende karıştırılır. 1 saat refluksdan sonra 2 damla metilsülfonik asit eklenir ve bu karışım dört gün boyunca karıştırılır. Oluşan ürün ayrılır.

C) Titanyum klorür kullanılması

Aldehit veya keton ile amin eterde çözülür. Bu çözeltiye $TiCl_4$ içeren bir pentan çözeltisi eklenir. Ekleme işlemi yaklaşık 45 dakikalık bir sürede yapılır. Çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi için 1 saat daha beklendikten sonra 1.5 saat refluks edilir ve sonra oda sıcaklığında 1 gece bekletilir. Oluşan ürün ayrılır.

D) Aldehit veya amin aşırı aminle karıştırılır. Oluşan ürün KOH ile kurutulur.

E) Aldehit veya keton metanolde (yada etanolde) çözülür. Üzerine yine metanolde çözülmüş amin eklenerek karıştırılır. Oluşan ürün ayrılır [15].

1.7 Kompleks sentez yöntemleri

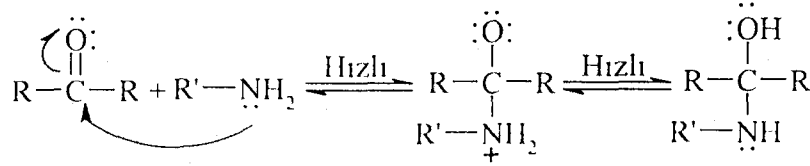
Metal komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılabilir. Bunlar (1) metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi (2) aldehit, amin ve metal tuzunun template olarak kondensasyonu (3) aldehito komplekslerinin aminlerle kondensasyonudur. Alkoldeki çözünlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı metal asetatlar en uygun reaktantlardır. Metal nitrit ve klorürlerinin kullanımı, ligand önce NaOH veya KOH ile etkileştirildikten sonra mümkün olmaktadır. Bilinen yöntemler arasında en etkili olanı ligandı sentezleme ve izole etmeyle başlar. İki değerlikli metal iyonları (başlıca Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve VO^{+2}) yaygın olarak kullanılır. Schiff bazları uygun metal tuzlarıyla metanol veya etanol çözeltisi içinde tepkimeye sokulur [16]. Genellikle ligandı deprotonlandırmak için asetat veya hidroksit tuzları kullanılır [17,18]. Alternatif olarak trietilamin baz olarak kullanılabilir veya metanol yada etanolde daha sonra baz olarak davranan metoksit veya etoksit iyonları oluşturmak için sodyum yada potasyum metali kullanılabilir [19,20].

1.8 Schiff bazlarının Asit Katalizliğinde Oluşum Mekanizması

Schiff bazlarının asit katalizliğinde oluşum mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır.

1. Basamak: Katılma

Birincil amin, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle bir nükleofil olarak davranır. Tepkimenin birinci basamağı, karbon-oksijen π bağının ayrılmasıyla karbonil karbonuna nükleofilik bir hücumdur. Bunun sonucu olarak asidik bir amonyum grubuyla bazik alkoksit anyonu içeren kararsız bir araürün oluşturulur. Bu araüründe azottan oksijene hızlı bir elektron geçişi olur. Oluşan karbonilamin orta derecede kararlı bir araüründür.

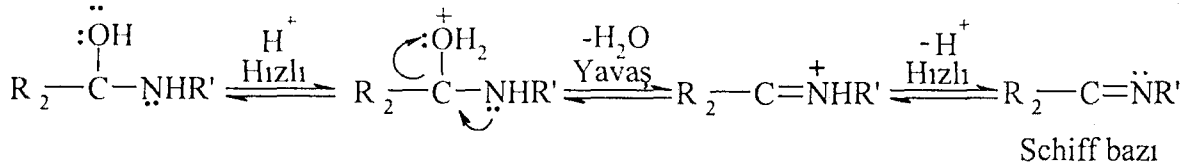


Şekil 1.12 Schiff bazı oluşumunun birinci basamağı

İkinci basamakta OH grubu protonlanır ve sonra H₂O olarak ayrılır.

2. Basamak: Ayrılma

Karbonilamin araürününün azot ve oksijen atomu hafifçe baziktir. Oksijenin protonlandırılması ile bir konjüge asit oluşturulur. Protonlandırılmış karbonilamin iyi bir ayrılan grup olan suyu içerir. Bu nedenle molekülden su ayrılır. Aynı anda azottaki ortaklanmamış elektronlar kullanılarak bir karbon-azot π bağı oluşturulur. Oluşan protonlandırılmış Schiff bazının hızla bir proton kaybetmesi sonucu tepkime ürünü olarak Schiff bazı meydana gelir.



Şekil 1.13 Schiff bazı oluşumunun ikinci basamağı

Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının bir benzeridir. Başlıca farklar, genel katılma-ayrılma mekanizmasının bağlı hız katsayılarındaki veya denge sabitlerindeki farklılıklardan ortaya çıkar. Bu farklılıklar Schiff bazı oluşumunun kinetiğinin açıklanmasına ve

sonuçların yorumlanmasına yardım eder. Örneğin Schiff bazı oluşumundaki karbonilamin araürünü oksim veya semikarbazon oluşumundaki araürünlerden çok daha az kararlıdır. Bu araürün, hızla ya reaktantlara yada ürünlere dönüşür. Ürünlere veya reaktantlara dönüşüm tepkimeleri birbiriyle yarış halindedir. Schiff bazı oluşumu veya hidroliz tepkimelerinin deneysel hız katsayıları çoğunlukla birkaç tane hız ve/veya denge sabitinin karışımından meydana gelir [2].

Schiff bazının asit katalizliğinde oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. Mekanizmanın birinci basamağında (şekil 1.12) protonlanmamış serbest amin karbonil grubuna katılır. Çözelti çok asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar çok azalır. Bu durumda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyici basamak haline gelir.

Asit içinde:



Şekil 1.14 Aminin asit ile tepkimesi

İkinci basamakta (şekil 1.13) protonlanmış OH grubu H₂O olarak ayrılır. İlk basamağın (amin katılmasının) aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır. Çünkü -OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilir bir grup iken -OH₂⁺ zayıf bir baz ve kolay ayrılabilen bir grup olup H₂O şeklinde kolayca ayrılabilir.

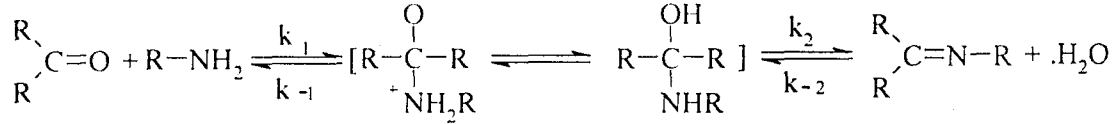
Asitliğin yüksek olması 2. basamağın daha hızlı, ancak 1. basamağın daha yavaş yürütmesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla 1. basamak daha hızlı, 2.basamak ise daha yavaş yürür. En uygun (optimum) pH bu iki aşırı ucun arasındaki pH tır (PH 3-5 arası). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır, ama nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin vardır. Bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için de istenen asit vardır [21].

Schiff bazları oluşumunun ultraviyole ışık altında hızlandığı görülmüştür. Bu olayda aldehidin az bir kısmı ışık yardımıyla otooksidasyona uğramakta ve oluşan asit. kondensasyon reaksiyonunda katalizör görevi görmektedir [2].

1.9 Schiff Bazı Oluşumunun Kinetiği

Schiff bazlarının bağıl etkinliklerini anlamak amacıyla kinetik çalışmalar da yapılmıştır.

Schiff baz oluşum reaksiyonunun genel gösterilişi şu şekildedir:



Şekil 1.15 Schiff bazı oluşumunun kinetiği

Schiff baz oluşumunda ara basamak olan karbonilamin bileşiğinin oluşumunun ve dolayısıyla derişiminin dengede sabit kalacağı varsayılırsa [22];

$\frac{d[\text{karbonilamin}]}{dt} = 0$ yazılabilir. Buna göre:

$$\frac{d[\text{karbonilamin}]}{dt} = k_1[\text{amin}][\text{karbonil}] - (k_1 + k_2)[\text{karbonilamin}] + k_{-2}[\text{Schiff bazı}] = 0 \quad (1)$$

Burdan:

$$[\text{karbonilamin}] = \frac{k_1[\text{amin}][\text{karbonil}] + k_{-2}[\text{Schiff bazı}]}{k_{-1} + k_2} \quad (2)$$

olur. Diğer taraftan:

$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = k_2[\text{karbonilamin}] - k_{-2}[\text{Schiff bazı}] \quad (3)$$

olacaktır. (2) numaralı denklemi (3)'de yerine yazarsak:

$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = k_2 \frac{k_1[\text{amin}][\text{karbonil}] + k_{-2}[\text{Schiff bazı}]}{k_{-1} + k_2} - k_{-2}[\text{Schiff bazı}]$$

olacaktır. Zayıf asidik ortamda (optimum pH) $k_2 \ll 1$ olarak alınabilir. Bu durumda,

$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{amin}][\text{karbonil}]}{k_{-1} + k_2}$$

elde edilir. O halde zayıf asidik ortamda gözlenen hız sabiti

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \text{ olmalıdır.}$$

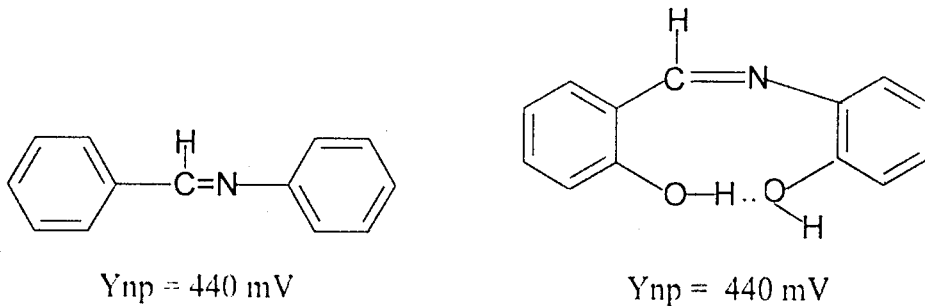
1.10 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto konumunda –OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tür molekül içi hidrojen bağı [O-H...N (enol form) veya O...H-N (keto form)] oluşmaktadır. Hidrojen bağının türü molekülün stereokimyasına veya azot atomundaki süstitüe gruplara bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır [23].

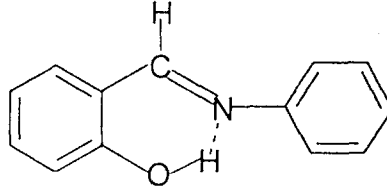
2-Hidroksi-1-naftaldimin bileşiklerinde yapılan çalışmalarda [23.24] çok güçlü O...H-N şeklinde (bağ uzunluğu 1.936 \AA) hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır. Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1.362 \AA iken keto-amin formunda C-N bağının uzunluğu 1.222 \AA bulunmuştur. Ayrıca bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının kısaldığı görülmüştür [25].

Hidrojen bağının varlığı IR, $^1\text{H-NMR}$ gibi spektroskopik yöntemler ile de bulunmuştur. Örneğin, IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, Hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde $2300-3300 \text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir [25].

Schiff bazlarındaki O-H...N hidrojen bağının varlığı ayrıca, orto süstitüe OH grubu içeren ve içermeyen bir dizi Schiff bazı ligandlarının potansiyometrik titrasyon ile baziklikleri karşılaştırılarak bulunmuştur [26]. Bu dizide, orto hidroksi aromatik aldehit ve orto hidroksi aromatik aminlerden hazırlanan Schiff bazlarında hidrojen bağının iki OH grubu arasında O-H...O şeklinde olduğu ve OH grubu içermeyen Schiff bazları ile aynı veya yakın bazlıkta oldukları görülmüştür (Şekil 1.13). O-H...N hidrojen bağı oluşturan tek OH grubuna sahip Schiff bazlarında ise yarı nötralizasyon polarizasyon değerinin büyüdüğü yani iki OH grubu içeren ve hiç içermeyen Schiff bazlarına göre bazlık kuvvetinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 1.14).



Şekil 1.16 OH grubu içermeyen ve iki tane OH grubu içeren Schiff bazlarının yarı nötralizasyon potansiyel değerleri (Ynp: Yarı nötralizasyon potansiyeli)

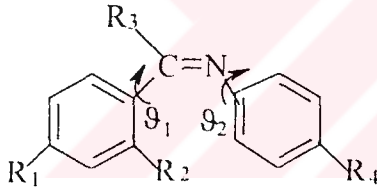


$$Y_{np} = 485 \text{ mV}$$

Şekil 1.17 O-H...N hidrojen bağı içeren Schiff bazlarında yarı nötralizasyon potansiyel değerinin artması

1.11 Schiff Bazlarının Stereokimyası

Schiff bazlarının enerjisel olarak tercih edilen konformasyonu düzlemsel olmayan (nonplanar) konformasyondur. Şekil 1.14'de gösterildiği gibi N-Ar süstitüe olanlar genellikle C=N düzlemi ile φ_2 açısı ile döndürülmüş iken aldehit, azometin grubu ile aynı konumdadır ($\varphi_1=0^\circ$). Bu konformasyon, kuantum mekaniği hesaplamaları ile de doğrulanmıştır.



Şekil 1.18 Schiff bazlarının konformasyonu

Schiff bazlarının düzlemsel olmayan (nonplanar) yapıları, sterik ve elektronik etkilerin toplamı ile hesaplanabilmektedir. Örneğin, amin tarafındaki R_4 grubu (şekil 1.14) elektron çekici bir grup ise φ_2 açısı büyümekte, elektron verici bir grup ise φ_2 açısı küçülmektedir. Orto hidroksi süstitüe olan Schiff bazlarında OH grubu molekülün konformasyonuna az bir etki yapmaktadır. Örneğin, N-fenilbenzaldiminde ($R_2: H$) φ_2 açısı 55.2° iken, N-fenilsalisilaldiminde ($R_2: OH$) bu açı 49° olarak bulunmuştur. Bu açı katı halde ve çözeltide pek değişmemektedir. N-Fenil-2-hidroksi-1-naftaldiminin açısı kristal halinde 41.3° iken, dioksan çözeltisinde 48° olarak ölçülmüştür [27]. Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı türlerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir.

1.12 Schiff Bazlarının Genel Fiziksel Özellikleri

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon-karbon çift bağı etrafındaki dönmeye göre daha kolay olması nedeniyle Schiff bazı stereoizomerleri birbirine dönüşebilir. Bu dönmenin daha kolay olmasının nedeni ise karbona göre daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır.



Şekil 1.19 Schiff bazı stereoizomerleri

Ancak Schiff bazı stereoizomerlerinin arasında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edilmeleri mümkün değildir.

Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir grup var ise bu elektronegatif grubun, azot atomunun negatif yüklerini itmesi polarizasyonun azalmasına dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması polarizasyonu azaltarak azometin bağı etrafındaki dönmeye karşı direnci artırır. Böylece stereoizomerler izole edilebilir [22].

İminler kendilerine karşılık gelen aminlere oranla daha zayıf bazlardır. Bunun nedeni amin yapısından imin yapısı oluşumu sırasında azot atomu sp^3 melezleşmesinden sp^2 melezleşmesine dönüşmesi ve böylelikle bazikliğin büyük ölçüde azalmasıdır.

$\text{C}=\text{N}$ sistemi, absorpsiyonu ultraviyole bölgededir. Fenil grupları ile olan konjügasyon absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Bu sistemin infrared titreşim gerilimleri genellikle $1610-1670 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülür. Aromatik halkada halojen gibi deaktive edici bir sübstitüent varsa absorpsiyonun dalga boyu azalır. Genellikle aril alkil ketiminler, dialkil ve diaril ketiminler arasındaki değerlerde absorpsiyon yaparlar.

$\text{C}=\text{N}$ sisteminin absorpsiyonu metal komplekslerinde $20-70 \text{ cm}^{-1}$ kadar değişir.

1.13 Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca, fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk

değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır [28].

Genelde renksiz katılar olmalarına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilirler (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi). Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla kullanılırlar. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [29]. Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları ayrıca fungusid (mantar öldürücü) ve insektisit (böcek öldürücü) ilaçların bileşiminde de bulunabilirler [30]. Schiff bazları bir çok önemli bileşiğin (arendiazonyum nitratları, *N*-arilarenkarboksiamidler, aminler ve siyanoaminler, β -lactamlar, vb.) hazırlanmasında ara üründür [31]. Schiff bazları hem katalitik hidrojenasyon hem de kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenebilirler. Böylece daha komplike aminler elde edilebilir.

Salisilaldehidin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gazolin içinde metal deaktivatörü olarak kullanılır. Polisiloksan ve PVC nin stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazın nikel şelatının termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu bildirilmiştir [32].

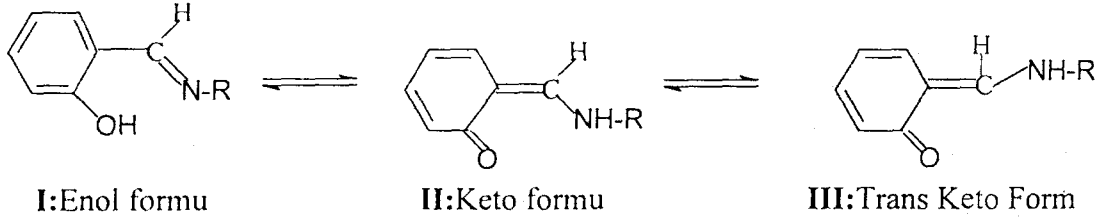
1.14 Schiff Bazlarının Termokromik ve Fotokromik Etkileri

Katı hal çalışmalarında Schiff bazı bileşiklerinin aldehit tarafında orto konumunda hidroksil grubunun varlığı hem termokromik (ısıyla renk değiştirme) hem de fotokromik (ışığa ile renk değiştirme) etkilerin temel şartı olarak kabul edilebilir.

Salisilaldehitten türeyen Schiff bazları kristal formda her iki özelliği de gösterirler. Renk değişimi ya UV uyarımından sonra yada sıcaklık değişiminden sonra ortaya çıkar.

Kristal formda aşağıda önerilen model, düzlemsel moleküllerde sıcaklığa duyarlı bir denge olarak termokromizmi sergiler; I: Enol formu; düşük sıcaklıklarda

kararlı, II: Keto formu; yüksek sıcaklıklarda kararlı, III: Trans keto formu; düzlemsel olmayan yapı, yüksek enerjiye dayalı proton transferi [33].



Şekil 1.20 Salisilaldehitten Türeyen Schiff Bazlarının Kristal Formları

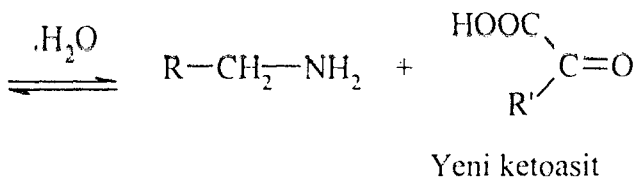
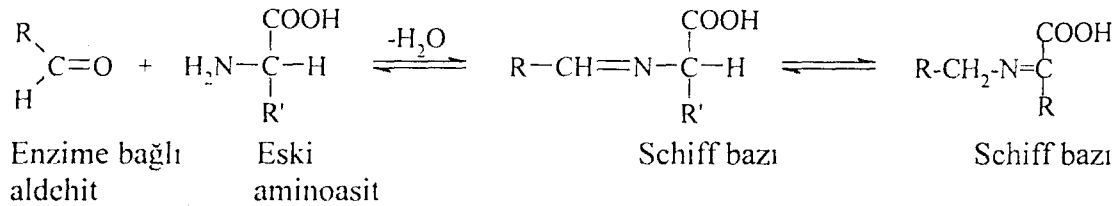
1.15 Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri

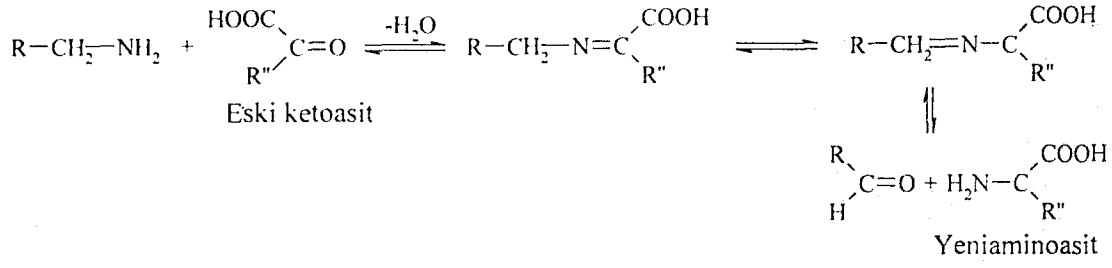
Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri amino asit biyosentezinde oynadıkları roldür. α -Amino asitlerin ($RCH(NH_2)COOH$) biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α -Amino asitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda amino asit içermemesi halinde organizma ihtiyaç fazlası bir amino asidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu amino aside dönüştürür. Bu işlemde ihtiyaç fazlası amino asidin amino grubu bir keto-aside taşınır.



Şekil 1.21 Transaminasyon tepkimesi

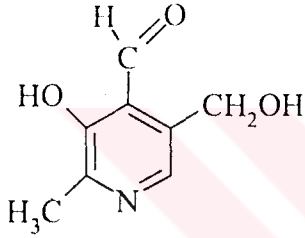
Organizma için çok önemli olan bu transaminasyon tepkimesinin bir dizi Schiff baz ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülür [21].





Şekil 1.22 Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı araürünleri oluşumu

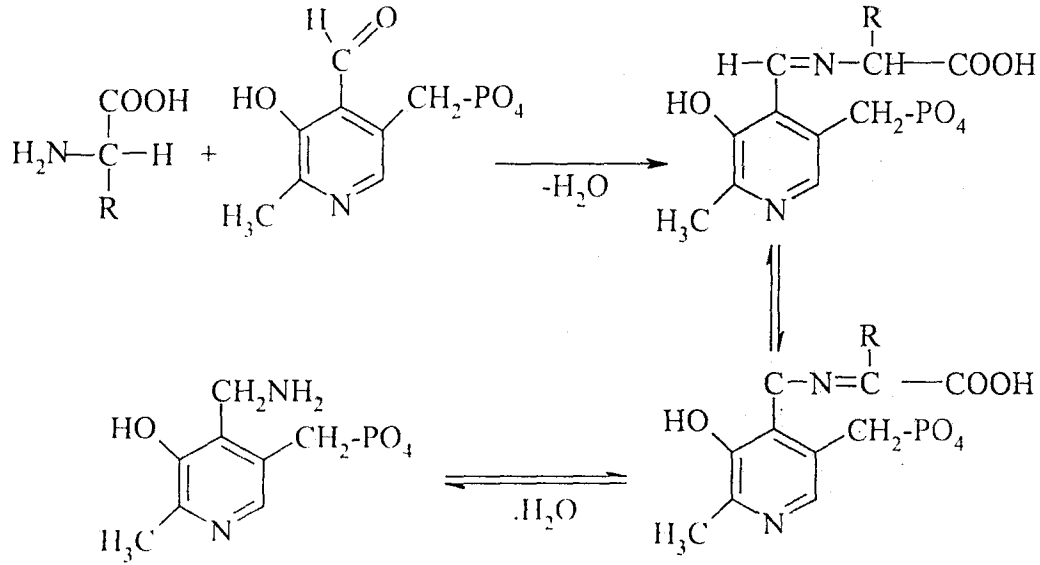
Ayrıca Schiff bazı verebilen n-alkil-salisilaldehit yapısı pridoksal gibi önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Şekil 1.23 Pridoksal (B₆ Vitamini)

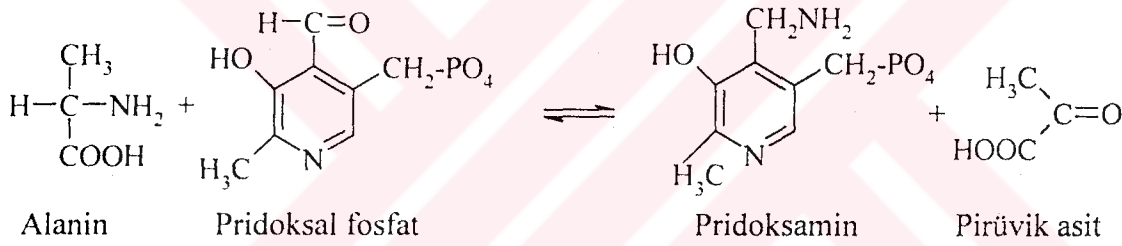
Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Bu pridoksal fosfatın aldehit grubu ile enzim içindeki amino asit, bir Schiff bazı meydana getirir. Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekildeki bir enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak amino asitlerden bir keto-asit, pridoksal fosfattan pridoksal fosfattan pridoksamin oluşturur [34].

Reaksiyon şu şekildedir;



Şekil 1.24 Pridoksal fosfattan pridoksamin oluşumu

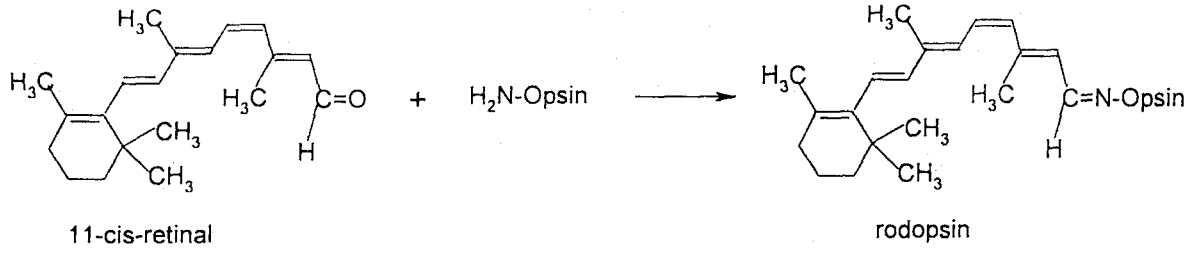
Buna örnek olarak alanin aminoasidinden pirüvik asit oluşması verilebilir.



Şekil 1.25 Alanin aminoasidinin oluşması

Ayrıca bazı Schiff bazlarının anti bakteriyel etkiye sahip olduğu belirlenmiştir [22].

Schiff bazları görme kimyasında da önemli bir rol oynarlar: 11-cis-retinal, opsin proteinin bir aminoasit kalıntısının NH₂ si ile bir Schiff bazı oluşturmak üzere opsine bağlanır. Kompleksin tamamına rodopsin denir. Rodopsin tarafından bir ışık fotonu soğurulduğunda retinaldeki 11-cis ikili bağı, trans ikili bağına izomerleşir. Trans izomer, opsin tarafından oluşturulan deliğe uymaz. Bu nedenle Schiff baz bağı trans-retinal ve opsin vermek üzere hidrolizlenir. Enzimatik izomerizasyon cis izomeri geri verir ve döngü böylece devam eder [21].



Şekil 1.26 11-cis-retinalden bir Schiff bazı olan rodopsin oluşumu

1.16 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazı kompleksleri sentetik esneklikleri, metal iyonuna karşı olan seçicilikleri nedeniyle yaygın olarak çalışılmıştır [35]. Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak çok kullanılırlar. İlk defa 1933 yılında Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır [36]. Bu tarihe kadar ligand olarak sadece küçük moleküller (CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_3 vb.) bilindiği için böylesine büyük moleküllerin ligand olarak kullanılması önemli bir çalışma olarak kabul edilmiş ve pek çok metal ile Schiff bazı kompleksleri hazırlanmıştır. Pfeiffer çalışmalarında çoğunlukla o-hidroksi aromatik aldehytlerle çeşitli primer aminleri alkol ortamında reaksiyona sokarak Schiff bazı ligandlarını elde etmiştir. Bu ligandları metal tuzları ile reaksiyona sokarak pek çok geçiş metalinin Schiff bazı komplekslerini hazırlamıştır.

Schiff bazları merkez atomuna yapılarında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Bu ligandlar yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand (şelat) olarak davranabilirler. Koordinasyon kimyasında ligand olarak daha çok azometin bağına komşu, orto pozisyonunda $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ gibi gruplar bulunduran Schiff bazları kullanılır. Bu gruplar metal ile birlikte altılı halkalar oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana getirirler.

$\text{C}=\text{N}$ bağındaki azot atomu ortaklanmamış elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin atomu olarak tanımlanan bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azometin sistemi, π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Bu grup hem σ donör hem de π akseptör işlevini gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının bir nedenidir.

Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör, molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği, azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup bulunmasıdır. Böylece meydana gelen

beşli veya altılı şelat halkaları ortaya çıkar. Bu kompleksler metalin kantitatif olarak bağlandığı yapılardır [22]. Metal-şelat Schiff bazı kompleksleri kararlılıkları, kolay hazırlanabilirlikleri ve yapısal değişkenlikleri nedeniyle ana grup ve geçiş metal koordinasyon kimyasında stereokimyasal modellerin gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır [37].

Schiff bazı metal kompleksleri oluşurken metal iyonunun türü ve azot atomu üzerindeki süstitüentlerin varlığı ve karakteri ikinci derecede etkilidir.

Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilere olabilmektedir. Bu komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında manyetik süseptibilite ölçümleri çok önemli ipuçları vermektedir.

1.17 Schiff Bazı Komplekslerinin Kullanım Alanları

Son zamanlarda Schiff bazlarının geçiş metal komplekslerinin kimyasına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Bu kompleksler, substrat kirallığını sağlarlar, homojen ve heterojen katalizörlerin çözünürlüğünü ve kararlılığını artırır. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin daha fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur [38,39]. Platin komplekslerinin anti tümör aktivite gösterdiği [40], kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı [41-43], fenollerin [44] ve olefinlerin [45] oksidasyonu gibi katalitik tepkimelerde kullanıldığı bilinmektedir. Schiff bazı komplekslerinin bazı endüstriyel ve biyokimyasal olaylarda göstermiş oldukları katalitik aktivite de oldukça ilgi uyandırmıştır [46,47]. Bazı Schiff bazlarının lantanit komplekslerinin polimerizasyon tepkimelerinde katalitik etki gösterdiği gözlenmiştir [46,48]. Schiff bazlarının homo ve hetero metal kompleksleri stereo kimyada da uygulanmaktadır [49]. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır.

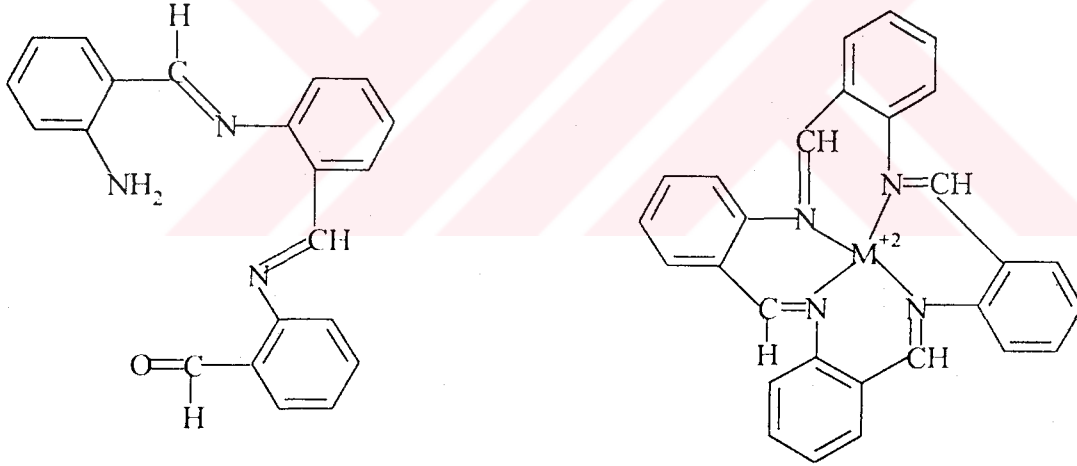
1.18 Schiff Bazı Sentezinde Metal İyonlarının Yönlendirici Etkileri

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin kondensasyon reaksiyonu metal iyonları varlığından etkilenir. Metal iyonları, reaksiyon sonucunda oluşan Schiff bazı ile kompleks verebileceği gibi, kondensasyon reaksiyonundaki bir ara ürünü yakalayıp reaksiyon ürününün farklı olmasına yol açabilmektedir.

Örneğin; metilaminin metal iyonları varlığında α -diketonlarla kondensasyonu Schiff bazı verirken, metal iyonları bulunmadığı takdirde α -diiminler polimerik kondensasyon ürünlerine dönüşürler.

Bu tür reaksiyonlarda metal iyonları, reaksiyon yönlendirici ve stereo kimyasal seçici olarak rol oynamaktadır. Metal iyonları, ligandları kompleks oluşturacak şekilde bir araya getirip reaksiyonu bu yönde yönlendirmektedirler. Bu tür reaksiyonlara 'template' reaksiyonlar denir ve organik kimyada büyük halkalı bileşiklerin sentezinde kullanılmaktadırlar.

Örnek olarak; o-aminobenzaldehidin kendi kendine kondensasyonu bir trimer verdiği halde, metal iyonları varlığında dört dişli makrosiklik bir bileşik meydana getirir.

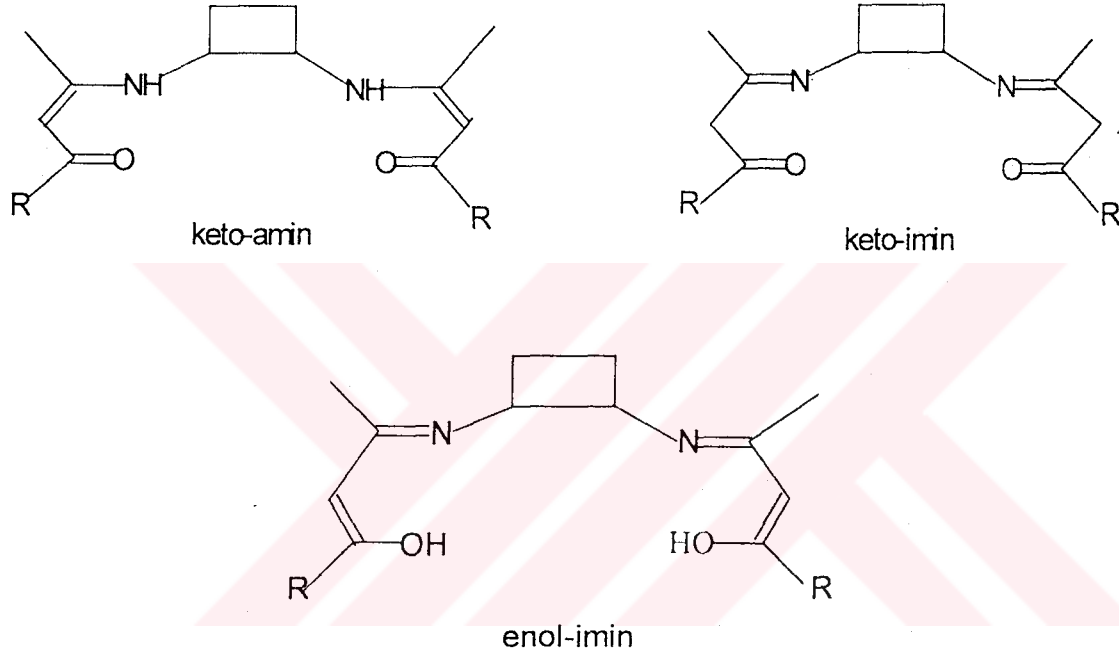


Şekil 1.27 o-Aminobenzaldehitin kendi kendine kondensasyonu sonucu oluşan trimer ürün ve metal iyonları varlığında oluşan dört dişli makrosiklik bileşik

2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Schiff bazlarının sentezi ve bunların metal komplekslerinin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgili binlerce çalışma yapılmıştır. Bunların son yıllara ait bir bölümü aşağıda özetlenmiştir.

H₂SB olarak kısaltılan dört dişli Schiff bazı ligandlarını içeren koordinasyon kompleksleri 50 yıldan daha uzun bir süredir yaygın olarak çalışılmıştır [17,18]. Kuramsal olarak bu tür ligandlar Şekil 2.1 de gösterildiği gibi üç tane tautomerik şekilde bulunabilirler.



Şekil 2.1 Dört dişli Schiff bazlarının tautomer yapıları

Tipik R- grupları; -Me, -Ph, -OMe, -OEt ve -NHR dir. En yaygın gövdeler 2 ila 12 CH₂ grubu içeren düz alkil zincirleri, kısa dallanmış alkil zincirleri (örn. 1,2-diaminopropandan türetilen ligandlar) ve o-, m- ve p-fenil bağlayıcılarıdır [17,18,50].

Bu ligandlar üzerinde daha önce yapılmış olan IR ve NMR çalışmaları; $\nu(\text{N-H})$ esnemesinden kaynaklandığı düşünülen 3200 cm⁻¹ bölgesindeki bandlara ve bir N-H parçasından kaynaklandığı düşünülen δ 8.4-12.6 ppm bölgesindeki kimyasal kaymalara dayanarak bu ligandların (eğer tamamen değilse) ağırlıklı olarak keto-amin (veya ketamin) tautomeri şeklinde bulunduğunu göstermiştir [51-55].

Bu ligandlardan sadece birkaç tanesi katı X-ray kristalografisi kullanılarak çalışılmışsa da var olan bilgiler, örneğin bis(benzilaseton)etilendiiminin (R = Ph,

gövde $-CH_2CH_2-$ yapısı sadece keto-amin tautomerinin var olduğunu doğruluyor [56]. Bu ligandlardan yapılan önemli komplekslerden ikisi bis(asetilaseton)etilendiiminatooksovanadyum(IV) ve bis(benzilaseton)etilen diiminato kobalt(II) yapılarıdır. Her iki kompleksteki koordine olan ligandlar keto-amin formundadır ve N-H hidrojenleri vardır [57.58].

Ne yazık ki koordine bir enol-imin tautomerinin bir $\nu(O-H)$ piki ile koordine bir keto-amin tautomerinin $\nu(N-H)$ pikini ayırt etmek için IR spektroskopisi etkili bir tanıma aracı değildir.

E. M. Opozda vd. 2,3-diaminopiridin ile 3-(4'-nitrofenil)-3-okso-propionaldehit ve 3-etoksiviniliden-2,4-pentandionu tepkimeye soktular. Aldehit, 3-[N-(2'-aminopiridinil)-amino]-1-(4'-nitrofenil)-2-propen-1-on Schiff bazını verirken ketonun deneysel koşullara göre 1:1 ve 2:1 oranında reaksiyona girerek 3-asetil-4-[N-(2'-aminopiridinil)-3-amino]-3-buten-2-on ve 3,10-diasetil-(6,7-c-)pirido-5,8-diazadodeka-3,8-dien-2,11-dion olmak üzere iki ayrı Schiff bazı verdiğini belirlediler. Bu bileşikleri spektroskopik yöntemler ve X-ray difraksiyon analiziyle inceleyerek kristal ve moleküler yapılarını aydınlattılar [59].

M. H. Fonseca vd. 1R,2R-trans-diaminosikloheksan ile 2-tiyofenkarboksaldehit, furankarboksaldehit, 2-pirolkarboksaldehit ve 2-aminobenzaldehitten sırasıyla N,N'-bis(tiyofen-2-ilmetilen)sikloheksan-1R,2R-diamin (1), N,N'-bis(furan-2-ilmetilen)sikloheksan-1R,2R-diamin, N,N'-bis(1H-pirol-2-ilmetilen)sikloheksan-1R,2R-diamin ve N,N'-bis(2-aminobenziliden)sikloheksan-1R,2R-diamin (4) Schiff bazlarını hazırladılar. 4 nolu Schiff bazını $NaBH_4$ ile N,N'-bis(2-etilfenilamin)sikloheksan-1R,2R-diamine (5) indirgediler. Bu Schiff bazlarının yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlattılar. Bu kiral ligandların alken siklopropanasyonu, alken epoksidasyonu ve benzaldehite Et_2Zn katılması gibi asimetric dönüşümlerde katalizör olarak kullanılışlarını araştırdılar. Ayrıca 1 nolu bileşik ve 5 nolu bileşiğin Cu(II) kompleksini X-ray yapı analiziyle karakterize ettiler [60].

G. Y. Yeap vd. 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ile çeşitli para süstitüe (F, Cl, Br, NO_2 , CH_3 , OCH_3 , CN) anilinlerden elde edilen sekiz tane Schiff bazı sentezlediler ve yapılarını spektroskopik yöntemler ve X-ray difraksiyon analiziyle aydınlattılar. NMR ölçümlerini 1H , ^{13}C NMR kullanarak ve homonükleer ve heteronükleer korelasyon teknikleri desteğiyle yaptılar. Bileşiklerin IR spektral analizinin, anilin kısmında değişik süstitüentler taşıyan enol-imino tautomerlerin

kararlılaşma derecelerini anlamada yararlı olduğunu buldular. Tautomerin katı haldeki kararlılaşmasını anlamak için Schiff bazlarının kristalografik verileri incelendi ve sentrosimetrik olmayan bir $P2_12_12_1$ yer grubuna sahip olan ortorombik örgü şeklinde kristal olduklarını benimsediler. Tautomerin heteronükleer altı üyeli halkasında bulunan bağlanma kararlılaşmaları ile kristal fazdaki moleküllerin konformasyonu arasında bir ilişki olduğunu bildirdiler [29].

V. Kovac vd. ferrosen karbaldehidin sikloheksilamin ve p-anisidin ile tepkimesiyle N-(sikloheksil)ferrosenilmetilidenamin ve N-(4-metoksifenil)ferrosenilmetilidenamin bileşiklerini elde ettiler. Her iki yapıyı MS, element analizi ve spektroskopik yöntemlerle aydınlattılar. İkinci Schiff bazını tek kristal X-ray yapı analiziyle incelediler [61].

M. Abd-Elzaher, o-fenilendiaminin salisilaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit ve o-hidroksiasetofenon ile 1:2 oranında kondensasyonu ile sırasıyla N,N'-bis(salisiliden)o-fenilendiamin, N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaliden)-o-fenilendiamin ve N,N'-bis(o-hidroksiasetofenon)o-fenilendiamin ligandlarını sentezledi. Bu ligandların nikel, bakır ve çinko komplekslerini oluşturdu. Bu bileşikler IR, $^1\text{H-NMR}$, MS, UV-GB spektroskopik yöntemleri ve element analiziyle karakterize etti [62].

P. C. Junk ve M. K. Smith, bir dizi lantanoit (La, Pr, Nd ve Sm) nitrat heksahidrat tuzlarıyla N,N'-etilenbis(asetilasetonimin) ligandının koordinasyon özelliklerini araştırdılar. X-ray kristalografik karakterizasyonunun, ilk lantanoitlerin hepsinin aynı polimerik yapıda olduğunu açığa çıkardığını belirlediler. Bu yapıda bir tane çift dişli H_2acacen ligandının metal merkezine bağlanmış olduğunu ve iki tane tek dişli H_2acacen ligandının ard arda olan metal merkezleri arasında polimerik bir sıra oluşturacak şekilde köprü yaptığını buldular. Benzer bir tepkimede, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun H_2acacen ligandında bozunmaya yol açarak $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2(\mu\text{-NO}_3)(\text{acac})_2]$ kompleksinin elde edilmesine neden olduğunu belirlediler [63].

A. Combes ve C. Combes, bis(asetilaseton)etilendiimin ligandını ve Cu(II) şelatını hazırladılar [64]. G. Schwarzenbach ve K. Litz de bu ligand üzerinde çalıştılar [65]. Morgan ve Smith bu ligandın Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Pd(II) şelatlarını hazırladılar [66]. P. J. McCarthy vd. bu ligandın analogu olan 8 yeni ligand ve bu ligandların Cu(II), Co(II), Ni(II), Pt(II), ve Pd(II) komplekslerini hazırladılar ve olası yapıları hakkında fikir yürüttüler [18].

F. Brezina vd., tris(2-aminoetil)amin ile salisil aldehit veya asetilasetonu nikel(II) iyonu ile template olarak tepkimeye sokarak iki yeni kompleks sentezlediler. Bu komplekslerin yapısını element analizi, IR ve NMR spektroskopik yöntemleri, manyetik ölçümler, termal analizler ve X-ray analizleriyle aydınlatıldılar. Fiziko-kimyasal yöntemlerin sonuçlarına göre bu komplekslerin oktahedral yapıda olduğunu belirlediler [67].

S. Joseph ve P.K. Radhakrishnan, etilendiamin ile 4-antipirin karboksaldehitin kondensasyonu ile N,N'-bis(4-antipirilmetiliden)etilendiamin ligandını hazırladılar ve itriyum ve lantanid (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er) iyotlarıyla bu ligandın komplekslerini sentezlediler. Kompleksleri element analizi, susuz çözeltilerdeki molar iletkenlik, elektronik, infrared ve ¹H-NMR spektroskopik yöntemleri ve termogravimetrik analiz yöntemiyle karakterize ettiler. İyodür iyonlarından birinin koordine olduğunu ve metal iyonlarının koordinasyon sayısının 7 olduğunu belirlediler. Katı hal elektronik spektrumlarından hesaplanan kovalentlik parametreleri metal-ligand bağının zayıf kovalent karakterini gösterdiğini bildirdiler. Lantanid komplekslerinin TGA verileriyle komplekslerin yaklaşık olarak 145 °C ye kadar kararlı olduğunu, daha sonra iki aşamada bozunduğunu, son ürün olarak lantanit oksitlerinin oluştuğunu gösterdiler [68].

C. Spinu ve A. Kriza, 2-tiyofenkarboksaldehit ile propilamin veya etilaminin tepkimesiyle iki yeni Schiff bazı sentezlediler. Bu çift dişli ligandların Co(II), Ni(II), ve Cu(II) iyonlarıyla komplekslerini hazırladılar ve element analizi, manyetik ve spektroskopik ölçümler ile karakterize ettiler. Element analizi sonuçlarına göre kompleks oluşumunda stokiometrik oranların 1:2 (metal:ligand) olduğunu gösterdiğini bildirdiler. Manyetik süseptilite verileri, elektronik ve ESR spektrumlarına göre komplekslerin geometrilerini belirlediler. Komplekslerin infrared ve NMR spektrumlarının merkez atomuna koordinasyonun azot ve kükürt atomları üzerinden olduğunu doğruladığını ve iletkenlik ölçümlerine dayanarak komplekslerin doğasının elektrolit olmadığını bildirdiler [69].

A. A. Khandar ve S. A. H. Yazdi, 2-[3-[2-formilfenoksi]-2-hidroksipropoksi]benzaldehit ile 1,3-diaminopropan dan 8,9,18,19-tetrahidro-7H,17H-dibenzo[f,o][1,5,9,13]diokzadiazasikloheksadesin-18-ol makrosiklik ligandını ve NiLX₂ (X = Cl, Br, I, ClO₄) ve NiLXY (X = Cl, Br, I ve Y = ClO₄) komplekslerini hazırladılar ve spektroskopik yöntemlerle karakterize ettiler. Bu ligandın tüm komplekslerde beş dişli bir ligand olarak davrandığını buldular [70].

D. Pucci vd. 2-hidroksi-5-(azopiridin)benzaldehit ile propilendiamini ve dodesilamini tepkimeye sokarak sırasıyla dört dişli N,N'-bis[2-hidroksi-5-(azopiridin)benziliden]propilendiamin ve iki dişli N-dodesil-5-(azopiridin)salisilaldimin ligandlarını ve bu ligandların Ni(II) mono ve bis-şelatlarını sentezlediler. Bu bileşiklerin spektroskopik yöntemlerle karakterize ettiler. Komplekslerin yapılarını ve termal kararlılıklarını değişik sıcaklıklarda DSC ve X-ray difraksiyon analiziyle incelediler [71].

A. Böttcher vd. acacen = bis(asetilaseton)etilendiimin ligandı ve yapı olarak benzer olan ligandların kobalt(III) komplekslerinin yapısal, spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerini incelediler. Elektronik yapı hesaplamalarıyla $Co^{III}(acacen)$ spektrumundaki 340 ile 378 nm arasındaki absorpsiyonun en düşük $\pi-\pi^*$ ligand içi yük geçişlerine karşılık geldiğini gösterdiler. Aksiyal ve ekvatoriyal ligand süstitüsyonlarının elektronik özellikler üzerine olan etkilerini araştırdılar. Ekvatoriyal ligand süstitüsyonlarının indirgenme potansiyellerini aksiyal ligand değişikliklerinden daha az etkilediğini, bu sonucun kobalt(II) oluşumunda d_z^2 nin yoğun olduğu bir elektronik yapısal model ile uyumlu olduğunu buldular. Ayrıca $[Co(3-Cl-acacen)(NH_3)_2]BPh_4$, $H_2(3-Cl-acacen) = bis(3-kloroasetilaseton)etilendiimin$ ve $[Co(acacen)(4-MeIm)_2]Br.1.5H_2O$ bileşiklerinin kristal yapısını belirlediler [72].

S. Chandra ve K. Gupta, asetilaseton ile o-fenilendiamin ve m-fenilendiaminin kondensasyon tepkimesiyle on dört ve on altı üyeli, dört dişli makrosiklik ligandların bazı geçiş metalleri (Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), ve Cu(II)) komplekslerini sentezlediler. Bu amaçla ilkin makrosiklik ligandlar hazırlamak için asetilaseton ile o-fenilendiamin veya m-fenilendiamini etanol çözeltisinde birkaç damla konsantre HCl varlığında tepkimeye soktular. Ancak bir hafta reflüks sonucunda makrosiklik ligand oluşmayınca bu yöntemden vazgeçip template yöntemiyle kompleksleri hazırladılar. Bu kompleksleri element analizi, molar iletkenlik, manyetik moment, infrared, elektronik ve EPR spektroskopik yöntemleriyle karakterize ettiler. Tüm komplekslerin altı koordinasyonlu geometride ve yüksek spin tipinde olduklarını buldular [73].

D.M. Boghaei ve S. Mohebi 2,4-hidroksiasetofenon, 2-hidroksiasetofenon ve 2-hidroksi salisilaldehit ile fenilendiamin ve 1,3-naftalin diaminin kondensasyon tepkimesinden elde edilen asimetrik, dört dişli Schiff bazlarını ve vanadil komplekslerini template yöntemler ve template olmayan yöntemlerle sentezlediler.

Bu bileşikleri ^1H , ^{13}C NMR, IR, UV-GB ve element analiziyle karakterize ettiler. Bu komplekslerin sikloheksenin seçici aerobik oksidasyonu için katalizör olarak kullanılmalarını araştırdılar. Elektron donör grupların sayısı azalırken katalitik aktivitenin arttığını, ligandlar üzerindeki sübstitüentlerin değişmesiyle katalitik selektivitenin de değiştiğini buldular. Naftalin köprüsü içeren komplekslerin redoks potansiyellerinin benzer olduğunu, ancak katalitik aktivitelerinin oldukça farklı olduğunu, bu farkın yapısal veriler ve ΔE_p ye çok bağlı olduğunu belirlediler. GC, redoks potansiyelleri ve ΔE_p ölçümleri karşılaştırılarak fenilen köprüsü içeren komplekslerde ise katalitik aktivite ile redoks potansiyelleri arasında doğrudan bir ilişki olduğunu ve bu ilişkinin seçicilik ile de daha az olduğunu buldular. Genel olarak dönüşüm yüzdesinin ΔE_p nin artmasıyla ve E_{redoks} un azalmasıyla azaldığını belirlediler [74].

H. Keypour vd. tris(3-aminopropil)amin ile salisilaldehit veya 4-hidroksisalisilaldehitin kondensasyon tepkimesiyle yedi dişli (N_4O_3) tris(3-(salisilidenimino)propilamin ve tris(3-(4'-hidroksisalisilidenimino)propil)amin ligandlarını hazırladılar ve değişik spektroskopik yöntemlerle (IR, FAB-MS, NMR) yapılarını aydınlatıldılar. Birinci ligandın Ni(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlediler ve bu kompleksleri IR ve FAB-Kütle spektrometresi ile incelediler [75].

L.T. Yıdırım vd. salisil aldehit ile 4-metilanilin kondensasyon tepkimesiyle N-(4-metilfenil)salisilaldimin ligandını hazırlayıp bu ligandın Cu(II) kompleksini sentezlediler. Bis[N-(4-metilfenil)salisilaldimin]bakır(II) adlı bu kompleksin moleküler yapısını X-ray difraksiyon analiziyle belirlediler. Kompleksin yapısının bozulmuş bir kare düzlem yapıda ve cis koordinasyon geometrisinde olduğunu buldular. Bu kompleksin elektrokimyasal davranışını siklik voltametre ile incelediler [76].

C. V. Casal, vd. bis(2-aminofenil)diselenit ile 2-tosilamitbenzaldehytin kondensasyon tepkimesiyle üç dişli bir ligand ve bu ligandın çinko kompleksini sentezlediler. Bu bileşikleri element analizi, IR, IE kütle spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR spektrokopileri ve X-ray difraksiyon analizi ile karakterize ettiler. Kompleksin yapısının bozulmuş bir tetrahedron olduğunu buldular [77].

H. D. Bian vd. N,N-dimetiletilediamin ile asetilaseton veya salisilaldehitin kondensasyon tepkimesinden elde edilen üç dişli iki ligandan iki tane bakır(II) kompleksi sentezleyip bu komplekslerin yapılarını X-ray yapısal analizi, manyetik ölçüm, IR ve UV spektrumlarıyla aydınlatıldılar. Her iki kompleks de kısmen küban

Cu_3O_4 çekirdeğine sahip olsalar da birinci kompleksin antiferromanyetik etkileşimler gösterirken ikinci kompleksin nadir ferromanyetik etkileşimler gösterdiğini buldular [78].

Y. P. Cai vd. Cp_3Ln ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) ile eşdeğer miktarda bis (asetilaseton)etilendiamin (H_2acacen) yarım hidrat ($\text{H}_2\text{L}^1 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) veya bis(salisiliden)trimetilendiamin (H_2saltn) yarım hidrat ($\text{H}_2\text{L}^2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) Schiff bazlarını THF içinde etkileştirip üç tane yeni, μ -hidrokso köprülü dört çekirdekli organolantanit kompleksleri $[\eta^5\text{-CpLn}_2\text{L}_2(\mu\text{-OH})]_2 \cdot n\text{THF}$; $\text{L} = \text{L}^1, n = 4$ $\text{Ln} = \text{Pr}$ (1), Nd (2); $\text{L} = \text{L}^2, n = 2, \text{Ln} = \text{Nd}$ (3) elde ettiler. Siklopentadienil lantanit koordinasyon şekli (CpLnL) ve hidrosil lantanit şeklinin çapraz olarak reaksiyona girdiği ve sonra bir Ln_4O_8 iskeleti içeren dört dişli Ln kompleksleri vermek üzere μ -hidroksi köprüleri aracılığıyla dimerleştiği bir tepkime şeması önerdiler. Her monomerik yapıda $[\text{CpLn}_2\text{L}_2(\text{OH})]$ Ln atomlarının 8 veya 9 koordine olduğunu buldular. Komplekslerin yapılarını element analizi, IR ve kütle spektroskopisiyle aydınlatıldılar [79].

W. R. Paryzek vd. 2,6-diasetilpiridin 1,12-diamin-4,9-dioksadodekan ile itriyum ve lantanit iyonları varlığında template reaksiyonuyla 19 üyeli beş dişli makrosiklik kompleksler elde ettiler. Bu komplekslerin yapılarını spektral veriler (IR, UV-GB, ^1H NMR, FAB-MS), termogravimetrik ve termal analizle aydınlatıldılar [80].

C. Boskovic vd. metal tuzlarının salisiliden-2-etanolamin ile reaksiyonundan üç çekirdekli bir Fe(III) kompleksi $[\text{Fe}_3(\text{OAc})_3\text{L}_3]$, dört çekirdekli bir Mn(III) kompleksi $[\text{Mn}_4\text{Cl}_4\text{L}_4]$ ve dört çekirdekli bir Ni(II) kompleksi $[\text{Ni}_4(\text{MeOH})_4\text{L}_4]$ sentezlediler. Bu üç kompleksin yapısal aydınlatılmasıyla benzer koordinasyon şekillerine rağmen farklı topolojide olduklarını ortaya çıkardılar. Manyetokimyasal çalışmalar yaptılar ve komplekslerin spin temel hallerini açığa çıkardılar [81].

W. Xie vd. $[\text{La}(\text{H}_2\text{salen})(\text{NO}_3)_3(\text{MeOH})_2]$ kompleksini hazırlayıp yapısını X-ray difraksiyon analiziyle aydınlatıldılar [82].

R. Ramesh, on iki tane düşük spinli $[\text{RuX}(\text{EPh}_3)(\text{LL}')]_2$ ($\text{X} : \text{Cl}$ veya Br ; $\text{E} : \text{P}$ veya As ; LL' : dört dişli Schiff bazı) şeklinde rutenyum(III) Schiff bazı kompleksleri sentezledi ve yapılarını aydınlattı. Bu komplekslerin N-metilmorfolin-N-oksit varlığında birincil alkolün oksidasyonunu % 87.9'a kadar katalizlediğini buldu [83].

J. H. Timmons, vd. florlu bir Schiff baz kompleksi olan bis[1,1,1,12,12,12-hekzafloro-2,1,1-bis(triflorometil)-4,9-dimetil-2,1,1-diolato-5,8-diazadodeka-4,8dien

(2-)]seryum(IV) kompleksini template olarak sentezlediler. Bu amaçla, seryum(III) nitrat heksahidrat ile 5,5,5-trifloro-4-hidroksi-4-triflorometil-2-pentanonu etanolik bir çözeltide etkileştirdiler. Bu çözeltiye etilendiamin eklediler. Reaksiyon sırasında seryum(III) iyonunun seryum(IV) iyonuna yükseltildiğini belirlediler. Kompleksin kristal ve moleküler yapısını X-ray analiziyle açıkladılar [84].

V. Macho vd. nitroarenler (nitrobenzen, o-nitrotoluen, p-nitrotoluen, 4-kloro-1-nitrobenzen, 4-metoksi-1-nitrobenzen) veya nitrozobenzen ve karbonil bileşikleri (benzofenon, benzaldehit, asetaldehit) ile karbondioksitin su katalizliğindeki kondensasyon tepkimesiyle tek basamakta Schiff bazları hazırladılar. 12 MPa CO basıncında ve 90-165 °C sıcaklık aralığındaki kükürde (COS veya H₂S + Et₃N + NH₄VO₃) dayalı katalitik sistemde nitro- ve nitrozo-arenlerin yüksek dönüşümü ve % 90'a kadar Schiff bazı seçiciliği gözlediler. Pd/C (PdCl₂ + FeCl₃ + Et₃N) sisteminin katalizör olarak kullanıldığı benzaldehit ile yapılan bir tepkimede benzer bir tepkime hızı ve nitro- ve nitrozo-arenlerin % 99.8'e kadar dönüşümü gözlediler. Diğer Schiff bazları için seçiciliğin % 79-82 aralığında olduğunu belirlediler. Poli-Schiff bazlarına sahip olan aromatik nitrokarbonil bileşiklerinin 150 ± 2 °C de, 12 MPa CO basıncında ve kükürde dayalı katalitik sistem kullanılarak oluşturulduğunu bildirdiler. Kükürde dayalı sistemin çok etkili olduğunu, düşük fiyatı ve yaygın katalizör zehirlerine duyarsız olması nedeniyle diğer katalitik sistemlerden avantajlı olduğunu vurguladılar [85].

I. Castillo, vd. siklopropil ve siklobutilaminden türeyen Schiff bazlarının bakır(II) komplekslerini hazırladılar ve bu komplekslerin yapılarını kütle, IR ve elektronik spektrumlarla aydınlattılar. X-ray kristalografiyle belirlenen katı hal yapılarının bakır etrafındaki geometrinin sterik ve elektronik etkilerin bir birleşimi ve kristal istiflenme güçleri tarafından belirlendiğini gösterdiler [86].

S. Kano vd., 1,2-(R,R)-sikloheksandiamin ile piridin-2-aldehit veya türevlerinin kondensasyon tepkimesinden N,N'-bis(2-piridilmetiliden)-1,2-(R,R)-sikloheksandiamin, N,N'-bis(2-kuinililmetiliden)-1,2-(R,R)-sikloheksandiamin ve N,N'-bis(6-metil-2-piridilmetiliden)-1,2-(R,R)-sikloheksandiamin Schiff bazlarını hazırladılar. Bu dört dişli kiral ligandların Ln(III) komplekslerini (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, Er, Lu) sentezlediler. Bu komplekslerin yapılarını X-ray kristalografisiyle belirlediler ve iyonik yarıçapın komplekslerin yapısına olan etkisini incelediler. Bu komplekslerin, 3-(2-propenoil)-2-okzazolidinon ile siklopentadienin Diels-Alder tepkimesinde katalizör olarak davrandığını buldular. Siklo katılma

ürününün (R)-endo izomerini yüksek diyastereoseçicilik ve enantiyoseçicilik ile elde ettiler. Enantiyoseçiciliğin Ln(III) iyonunun yarıçapına duyarlı olduğunu buldular [87].

Görüldüğü gibi araştırmacılar aldehit, ketonlar ile aminleri kullanarak bir çok Schiff bazı sentezleyip bunların değişik özelliklerini incelemişler, böylece Schiff bazlarının değişik alanlardaki kullanılabilirliğini genişletmişlerdir. Bu konudaki çalışmalar artarak devam etmektedir.

Bu çalışmada 4,4'-diaminodifenilmetan (4,4'-metilendianilin) ile asetilaseton, 3-kloroasetilaseton, salisilaldehit, benzaldehit, m-tolualdehit etkileştirilerek beş tane Schiff bazı sentezlemeyi ve m-fenilendiamin ile 3-okza-1,5-bis(o-karboksaldehitfenoksi)pentan etkileştirilerek makrosiklik bir Schiff bazı sentezlemeyi amaçladık.



3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

4,4'-diaminodifenilmetan, m-fenilendiamin, asetilaseton, m-tolualdehit, salisilaldehit, benzaldehit, 3-kloroasetilaseton, metanol, diklorometan, eter, toluen, kloroform, hekzan, 3-okza-1,5-bis(o-karboksaldehitfenoksi)pentan*.

Sentezlerde kullanılan reaktif ve çözücüler kimyasal safliktadır. Bu maddeler MERCK ve FLUKA firmalarından sağlanmış ve hiçbir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

* Bu aldehit, fakültemizin organik kimya laboratuvarında sentezlenmiştir.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi: Mattson 1000 FTIR Spektrofotometre

Örneklerin infrared spektrumları KBr peletleri hazırlandıktan sonra elde edildi.

Erime Noktası: Gallenkamp MPD 350 BM 2.5

Element analizi: Carlo-Erba 1106

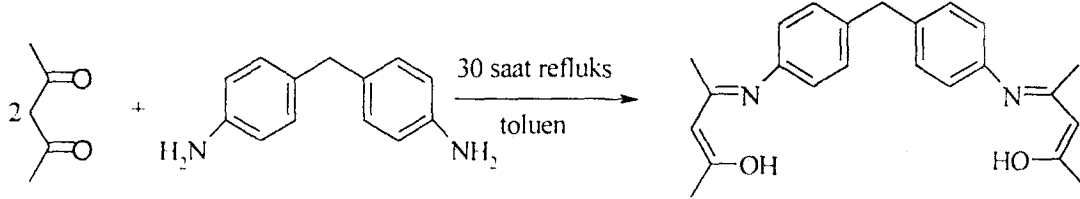
NMR spektrometresi: Bruker AC-200 FT-NMR, TÜBİTAK-MAM

UV Görünür alan spektroskopisi: ATI-Unicam UV-Visible Spectrometer UV2 Series

3.3 YÖNTEM

3.3.1 N,N'-Bis(asetilaseton)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi (1)

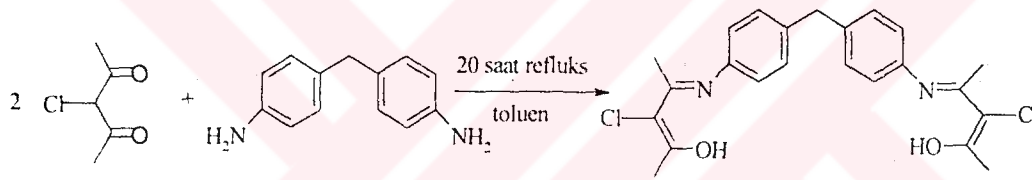
Toluende çözülmüş 4,4'-diaminodifenilmetan çözeltisine asetilaseton eklendi. Geri soğutucu altında refluks edildi. Oluşan ürün ayrıldı.



Şekil 3.1 N,N'-Bis(asetilaseton)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi

3.3.2 N,N'-Bis(3-kloroasetilaseton)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi (2)

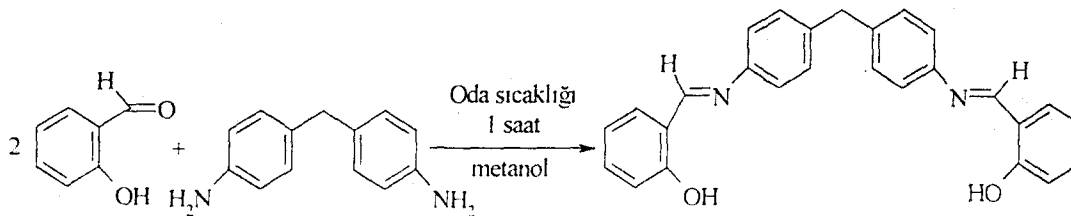
Toluende çözülmüş 4,4'-diaminodifenilmetan çözeltisine 3-kloroasetilaseton eklendi. Geri soğutucu altında refluks edildi. Oluşan ürün ayrıldı.



Şekil 3.2 N,N'-Bis(3-kloroasetilaseton)4,4'-diaminodifenilmetan

3.3.3 N,N'-Bis(salisiliden)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi (3)

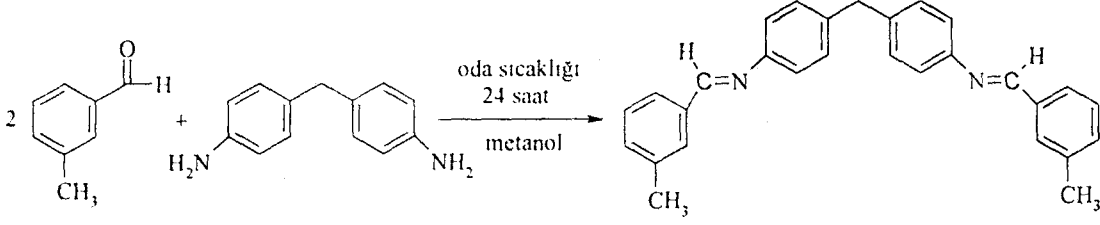
Metanolde çözülmüş 4,4'-diaminodifenilmetan çözeltisine salisilaldehit eklendi. Oluşan ürün ayrıldı.



Şekil 3.3 N,N'-Bis(salisiliden)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi

3.3.4 N,N'-Bis(m-toluiliden)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi (4)

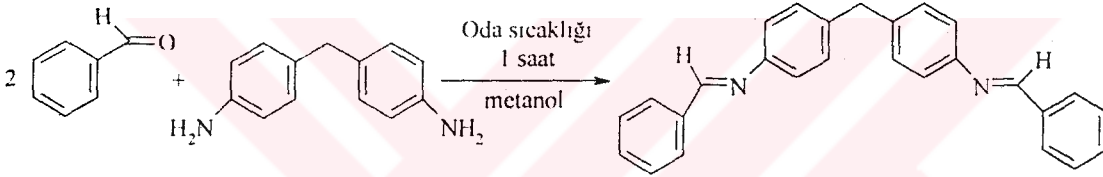
Metanolde çözülmüş 4,4'-diaminodifenilmetan çözeltisine m-tolualdehit eklendi. Oluşan ürün ayrıldı.



Şekil 3.4 N,N'-Bis(m-toluiliden)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi

3.3.5 N,N'-Bis(benziliden)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi (5)

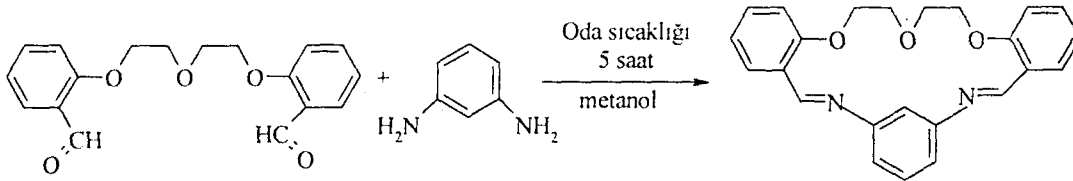
Metanolde çözülmüş diamin çözeltisine benzaldehit eklendi. Oluşan ürün ayrıldı.



Şekil 3.5 N,N'-Bis(benziliden)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi

3.3.6 N,N'-bis[3-okza-1,5bis(o-karboksaldehidenfenoksi)pentan]m-

fenilendiamin eldesi (6) Metanolde çözülmüş m-fenilendiamin çözeltisi, yine metanolde çözülmüş 3-okza-1,5-bis(o-karboksaldehitfenoksi)pentan çözeltisine eklendi. Oluşan ürün ayrıldı.



Şekil 3.6 N,N'-Bis[3-okza-1,5bis(o-karboksaldehidenfenoksi)pentan]m-fenilendiamin eldesi

4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

4.1 N,N'-Bis(asetilaseton)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi

0.48 g (2.422 mmol) 4,4'-diaminodifenilmetan tek boyunlu bir balona konulup 30 ml toluende karıştırılarak çözüldü. Manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu çözeltiye 0.5 ml (0.49 g; 4.844 mmol) asetilaseton eklendi. Geri soğutucu altında yağ banyosunda 30 saat refluks edildi. Sonra çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Viskoz bir sıvı ele geçti. Bu sıvı diklorometanda çözüldü. Eter eklenerek çöktürüldü. Oluşan çökelek süzgeç kağıdıyla süzülerek ayrıldı. Ele geçen sarı renkli katı etilasetat/heksanda yeniden kristallendirildi.

Renk: Sarı E.n.: 103-105 °C Verim: 0.56 g (% 63.4)

Element analizi: Bulunan % C: 76.13 (hesaplanan: 76.24) % H: 7.33 (7.18)

% N: 7.64 (7.73)

¹H-NMR sonuçları: CH₃: 1.9-2 ppm, CH₂: 3.8 ppm, N=CH: 5.1 ppm, =C-OH: 12.3 ppm

IR spektrumu: 3080 (z), 2999 (z), 2928 (z), 2851 (z), 1617 (k), 1592 (z), 1567 (k), 1523 (o), 1496 (o), 1446 (o), 1413 (o), 1361 (o), 1323 (o), 1284 (k), 1195 (k), 1118 (z), 1028 (o), 989 (o), 918 (o), 874 (z), 797 (o), 764 (o).

z: zayıf o: orta k: keskin

4.2 N,N'-Bis(3-kloroasetilaseton)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi

Tek boyunlu bir balona 25 ml toluende çözülmüş 0.88 g (4.4 mmol) 4,4'-diaminodifenilmetan konuldu. Manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Bu çözeltiye 1 ml (1.19g; 8.8 mmol) 3-kloroasetilaseton eklendi. Geri soğutucu altında yağ banyosunda 20 saat refluks edildi. Sonra çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı kısım diklorometanda çözüldü. Çözünmeyen kısım (reaksiyona girmeyen giriş maddeleri) süzülerek ayrıldı. Soğuk bir ortamda bir gün bekletildi. Oluşan çökelek süzgeç kağıdıyla süzüldü. Kahverengi katı, diklorometanda kristallendirildi.

Renk: Kahverengi E.n.: 115-116 °C Verim: 0.65 g (% 34.2)

IR spektrumu: 3128 (z), 3036 (o), 2924 (z), 1609 (k), 1556 (k), 1516 (k), 1417 (o), 1358 (o), 1272 (k), 1206 (k), 1007 (o), 915 (o), 750 (o), 506 (o).

4.3 N,N'-Bis(salisiliden)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi

Tek boyunlu bir balona 25 ml etanolde çözülmüş 0.811 g (4.1 mmol) 4,4'-diaminodifenilmetan konuldu. Manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Bu çözeltiye 1 g (8.2 mmol) salisilaldehit eklendi. Kısa bir süre (30 saniye) sonra sarı bir çökelek oluştu. Bu çökelek süzgeç kağıdıyla süzüldü. Sarı çökelek diklorometanda kristallendirildi.

Renk: Sarı E.n.: 212-213 °C Verim: 1.65 g (% 99)

Element analizi: % C: 79.66 (79.80) % H: 5.23 (5.42) % N: 6.77 (6.90)

¹H-NMR: CH₂: 4 ppm, Ar-H: 6.9-7 ppm, Ar-OH: 13.3 ppm

IR Spektrumu: 3446 (g), 3023 (z), 2931 (o), 2857 (z), 1623 (çk), 1602 (k), 1576 (k), 1503 (k), 1370 (o), 1285 (k), 1186 (o), 1166 (o), 756 (k), 644 (o).

g: geniş çk: çok keskin

4.4 N,N'-Bis(m-toluiliden)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi

0.8 g (4.04 mmol) 4,4'-diaminodifenilmetan tek boyunlu bir balona kondu. Üzerine 20 ml metanol eklendi. Manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu çözeltiye 1 ml (1.022 g; 8.08 mmol) m-tolualdehit eklendi. Bir süre (bir kaç dakika) sonra renk sarıdan beyaza dönüştü ve dipte yağimsı bir çökelek oluştu. 24 saat oda sıcaklığında karıştırılınca katılaştı. Bu çökelek süzgeç kağıdıyla süzüldü. Ürün metanolden kristallendirilerek saflaştırıldı.

Renk: Beyaz E.n.: 190 °C Verim: 0.65 g (% 40)

Element analizi: % C: 86.12 (86.57) % H: 6.41 (6.47) % N: 6.85 (6.97)

¹H-NMR: CH₃: 2.2 ppm, CH₂: 3.9 ppm, N=CH: 8.3 ppm, Ar-H: 6.5-7.6 ppm

IR Spektrumu: 3023 (z), 2917 (z), 2852 (z), 1629 (k), 1595 (o), 1503 (k), 1417 (z), 1212 (o), 1146 (k), 789 (k), 696 (k).

4.5 N,N'-Bis(benziliden)4,4'-diaminodifenilmetan eldesi

Tek boyunlu bir balona 25 ml metanolde çözülmüş 0.98 g (4.95 mmol) 4,4'-diaminodifenilmetan konuldu. Manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Bu çözeltiye 1 ml (1.05 g; 9.9 mmol) benzaldehit eklendi. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Oluşan çökelek süzgeç kağıdıyla süzülerek ayrıldı. Diklorometanda kristallendirildi.

Renk = Beyaz E.n. = 210 °C Verim = 0.75 (% 40.5)

IR Spektrumu: 3063 (z), 3030 (z), 2904 (z), 2884 (z), 1629 (k), 1576 (k), 1509 (k), 1451 (o), 1430 (o), 1365 (o), 1318 (z), 1199 (z), 1173 (z), 1106 (z), 921 (z), 816 (k), 696 (k).

4.6 N,N'-Bis[3-okza-1,5bis(o-karboksaldehidenfenoksi)pentan]m-fenilendiamin eldesi

Tek boyunlu bir balona 20 ml metanolde çözülmüş 0.5 g (1.59 mmol) 3-okza-1,5-bis(o-karboksaldehitfenoksi)pentan konuldu. Manyetik karıştırıcıyla karıştırıldı. Üzerine 5 ml metanolde çözülmüş 0.17 g (1.59 mmol) m-fenilendiamin eklendi. 5 saat karıştırıldı. Sonra çözücüsü evaporatörde uzaklaştırıldı. Beyaz bir katı ele geçti. Diklorometanda çözüldü. Hekzan eklenerek çöktürüldü. Ele geçen ürün kloroformda yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı.

Renk: Kirli-Beyaz E.n.: 242-244 °C Verim: 0.37 g (% 60,66)

Element analizi: % C: 74.74 (74.61) % H: 5.66 (5.70) % N: 7.11 (7.25)

¹H-NMR: O-CH₂: 4-4.3 ppm, Ar-H: 6.8-7.5 ppm, N=CH: 8.2 ppm

IR Spektrumu: 3448 (g), 3080 (z), 3018 (z), 2928 (o), 2885 (z), 2837 (z), 1618 (k), 1606 (k), 1580 (k), 1490 (k), 1452 (k), 1381 (o), 1304 (o), 1270 (k), 1240 (çk), 1169 (z), 1131 (o), 1066 (o), 971 (z), 945 (o), 918 (z), 855 (z), 803 (z), 771 (k), 701 (k), 669 (z), 630 (z).

5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Schiff bazlarının bilim çevrelerinde gördüğü ilgi ve pratik hayatımız açısından önemi günden güne artmaktadır. Özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının bulunması bu konuda yapılan çalışmaların artmasına neden olmuştur. Schiff bazları ayrıca, boyar maddelerin üretiminde, bazı ilaçların hazırlanmasında ve elektronik endüstrisinde geniş kullanım alanları bulmuştur.

Bu sebeplerden dolayı çalışmamızda bazı yeni Schiff bazlarının sentezi gerçekleştirilmiştir. 4,4'-diaminodifenilmetan (4,4'-metilendianilin) ile asetilaseton, 3-kloroasetilaseton, salisilaldehit, benzaldehit, m-tolualdehit etkileştirilerek ligand olarak kullanılabilecekleri düşünülen beş tane Schiff bazı sentezlendi. Ayrıca, m-fenilendiamin ile 3-okza-1,5-bis(o-karboksaldehitfenoksi)pentan etkileştirilerek makrosiklik bir Schiff bazı sentezlendi. Bu ligandların özellikleri IR, ¹H-NMR, UV-görünür alan spektroskopisi ve element analizi yöntemleriyle incelendi.

Schiff bazlarının karakteristik IR pikleri C=N esneme titreşimleri, aromatik C-H esneme titreşimleri, alifatik C-H esneme titreşimleridir. Infrared spektrumlarında aminin N-H bağına ait 3100-3300 cm⁻¹ bölgesindeki esneme bandı pikleri ve C=O çift bağına ait 1700-1750 cm⁻¹ aralığındaki piklerinin kaybolduğu, buna karşılık C=N çift bağına ait olduğu düşünülen 1600-1650 cm⁻¹ aralığında yeni pikler ortaya çıktığı görüldü. Bu sonuç, Schiff bazı oluşumunu destekliyor. 3050-3000 cm⁻¹ arasında aromatik C-H gerilme titreşimleri, 2950-2930 cm⁻¹ arasında alifatik C-H gerilme titreşimleri gözlemlendi. Ayrıca 3 bileşiğinde 3400-3500 cm⁻¹ arasında bir O-H bandı, 6 bileşiğinde ise 1240 cm⁻¹ civarlarında eterik C-O gerilme titreşimi piki görüldü.

NMR spektrumlarında C=N çift bağının karakteristik piki olan δ: 8.0-8.5 civarında pikler gözlemlendi.

Element analizi sonuçlarının hesaplanan değerlere yakın olması beklenen Schiff bazı yapılarını doğruluyor.

Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonundan elde edilen kondensasyon ürünleridir. Literatürde Schiff bazlarının sentezi için A, B, C, D ve E olmak üzere (giriş kısmında açıklandığı gibi) beş yöntem vardır. Biz çalışmamızda ligandların sentezinde 1 ve 2 bileşiği hariç E yöntemini uyguladık. C yöntemi kullanılarak da bazı deneyler yapıldı. Ancak bu yolun iki dezavantajı

vardır. Birincisi $TiCl_4$ eter ile bir araya geldiği zaman patlayıcı özellik göstermekte ve tehlike yaratmaktadır. İkinci problem ise tepkimede çok fazla yan ürünler meydana geldiğinden saflaştırma problem olmaktadır. Bu bileşiklerin sentezi için en iyi yolun E olduğu saptanmıştır.

4,4-diaminodifenilmetan, iki eşdeğer asetil aseton ile kondensasyonu bileşik 1 i bileşiği verir. Kondensasyon ürünü olan bileşik 1, etilasetat/hekzan karışımında çözülüp kristallendirildikten sonra sarı renkli kristaller olarak izole edildi. Bu bileşik IR, 1H -NMR, UV-görünür alan spektroskopisi ve element analizi ile karakterize edildi. IR verilerinde hidrojen bağına rastlanmasa da 1H -NMR spektrumunda δ :13 ppm deki keskin tek pik bu bileşikte O-H-N hidrojen bağının varlığını desteklemektedir. Bu bağın ilk örneği, 5-nitro-N-salisilidenetilamin [88] molekülünde gösterilmiştir. Yakın zamanda laboratuvarımızda yapılan bir çalışmada katı haldeki bir Schiff bazında benzer bir özellik saptanmıştır [89].

Hidrojen bağının etkisi ile bileşik 1 de imin grubundaki çift bağ ile hidroksi grubunun bağlı olduğu karbon arasında bir keto-enol tautomerizmi meydana gelir.

Bu bileşik için yapılan deneysel çalışmalarda en uygun çözücünün toluen olduğu saptandı. Toluen ortamında hem katalizör (paratoluensülfonikasıit) kullanılarak hem de katalizör kullanılmaksızın deneyler yapıldı, reaksiyon TLC sonuçlarına göre sonlandırıldı. Her iki durumda da reaksiyon gerçekleşmekte ve verim değişmemektedir. Buradan yola çıkarak katalizörün önemli olmadığı çözücünün önemli olduğu bulunmakla birlikte bazı yan ürünler gözlemlendi. Bu bileşik önce metanol ortamında oda koşullarında hem ısıtmak suretiyle hem de ısıtılmaksızın, katalizör kullanmadan elde edilmeye çalışıldı. Ancak TLC ile yapılan kontrollerde her iki durumda da ürün gözlenmedi.

Bileşik 3'ün sentezi iki mol salisilaldehit ile bir mol 4,4-diaminodifenilmetan'ın oda koşullarında, metanol ortamında kondansasyonu ile gerçekleştirildi. Reaksiyon oda koşullarında hızlı bir şekilde yürüdüğünden çözücü ve katalizör denemeleri yapılmadı. Ele geçen parlak-sarı ürün, yüksek bir verimle dikorometanda kristallendirilerek saflaştırıldı. IR spektrumundaki 3446 civarındaki geniş band ve 1H -NMR spektrumunda δ :13.8 deki küçük pik O-H bağının varlığını düşündürmektedir.

3, 4 ve 5 bileşikleri, 1 ve 2 bileşiklerinin aksine oda koşullarında metanol çözücü ortamında, katalizör kullanılmaksızın iyi bir verimle elde edildi. Bileşik 3, 4

ve 5 için reaksiyon süresi ortamdaki alman numunelerin TLC sonuçlarına göre belirlendi.

Bir makrosiklik bileşik olan 6 bileşiği, bir mol 3-okza-1,5-bis(o-karboksaldehitfenoksi)pentan ile bir mol 4.4-diaminodifenilmetan'ın tekimesinden elde edildi. 1, 2, 3, 4 ve 5 bileşikleri renkli olmasına karşın makrosiklik bir bileşik olan 6 bileşiği, kirli-beyaz renklidir. Bu durum daha önceki veriler ile uyum içinde olup literatür [90] verileri de bunu desteklemektedir.

Elde edilen Schiff bazları etanol, metanol, etilasetat ve dioksanda az çözünüyor. Diklorometan ve kloroformda ise çözünüyor.

Bütün bileşikler kloroformda çözülüp bekletilmeksizin UV-görünür alan spektrumları alınmıştır.

Çalışmamızın birinci aşaması bu ligandların sentezi olup, bundan sonra bu bileşiklerin Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) gibi geçiş metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmeye çalışılacaktır. Daha sonra bu bileşiklerin tek kristal yapıları elde edilmeye çalışılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Schiff. H., (Liebigs).1864. Annalen der Chemie, 55, 131-132
- [2] Aydođan. F., Y.L. Tezi YTÜ. FBE, 1993. "Metil-substitüe kinolinkarboksaldehitten Schiff bazlarının sentezi"
- [3] Isse. A. A., Vianello, A. E., 1991. J. Mol. Catal., 70, 197
- [4] Salman, S. R., Farrant, R. D., Lindon, J. C., Carpenter, T. A. 1993. Magnetic Resonance in Chemistry, 31,991-994
- [5] Dudek, G.O., Dudek, E.P., 1971. J. Of Am. Chem. Soc. B., 1356-1360
- [6] Salman.S. R., Shawkat. S. H., Al-Obaidi. G. M., 1990. Canadian J. of Spectroscopy, 35, 25-27
- [7] Kaitner. B., Pavlonic, G., 1996. Acta Cryst. sec. C., 522-573, 2575
- [8] Dudek, G., Holm. R. H., 1971. J. of Chem. Soc. B., 1356-1360
- [9] Dudek, G. O., Dudek, E. P., 1964. J. of Am. Chem. Soc., 86, 4283-4287
- [10] Dudek, G. O., Dudek, E. P., 1966. J. of Am. Chem. Soc., 88, 2407-2411
- [11] Kamogawa. H., Sakai. T., Sohma. H., 1988. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 26(5), 1335,41
- [12] Layer, R.W., "The Chemistry of Imines", 1963. Chem. Rev., 68, 489-510
- [13] Reeves, R.L., "The Chemistry of the Carbonyl Group", 1966. Interscience Publishers, London, 600-614
- [14] Bekarođlu, Ö.T., 1980. İTÜ Kimya Fak., "N, N'-Bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ve N, N'-bis(2-salisilidenimin benzoil)etilendiaminin bazı metallerle reaksiyonları

- [15] Weingarten, H., Chupp, John P., White, William A., 1967. "Ketimine syntheses. Use of Titanium Tetrachloride in a New Procedure for Their Preparation"
- [16] Nathan, L.C., Traina, C.A., 2003. Polyhedron 22, 3213-3221
- [17] Hovey, R.J., O'Connell, J.J., Martell, A.E., 1959. J. Am. Chem. Soc. 81, 3189
- [18] McCarthy, P.J., Hovey, R.J., Ueno, K., Martell, A.E., 1955. J. Am. Chem. Soc. 77, 5820.
- [19] Yamada, S., Nishikawa, N., Kuma, H., 1973. Sci. Rep., Coll. Gen. Educ., Osaka Univ., 45, 615
- [20] Srivastava, T.N., Chauhan, A.K.S., Mehrotra, G.K., 1983. Ind. J. Chem. 22A, 712
- [21] Fessender, Ralph, J., Fessender, Joan, (2001) Organik Kimya 6.Baskı
- [22] Bıçak, N., 1980. Doktora Tezi, İTÜ Kimya Fak. "1-2-Asenaftendion'un birincil aminlerle doğrudan metal iyonları varlığındaki reaksiyonları"
- [23] Gavranic, M., Kaitner, B., Mestrovic, E., 1966. J. of Chem. Crystallography, 261-263
- [24] Hölelek, T., Gündüz, N., Havyalı, Z., Kılıç, Z., 1995. Acta Cryst. C., 51, 880-884
- [25] Freedman, H., Harold, H., 1961. J. of Am. Chem. Soc., 83, 2900-2906
- [26] Gündüz, T., Gündüz, N., Kılıç, E., Atakol, O., Köseoğlu, F., 1991. Analytica Chimica Acta, 249, 427-431
- [27] Garnovski, A. D., Nivorozhkin, A. L., Minkin, V. I., 1993. Coord. Chem. Rev., 126, 1-69
- [28] Yeap, G. Y. vd. 2003. Journal of Molecular Structure 658, 87-99

- [29] Erturan, S., Yalçın M., Cankurtaran, H., Kunt, G., 1997. XI. Kimya Kongresi, Kongre Özetleri Kitabı, 494
- [30] Tezcan, İ. 1974. İTÜ Kimya Fak. "O-O'-Dihidroksi Schiff bazları ile bunların Cu ve Ni Kompleksleri"
- [31] C. Ferri. 1978. Reaktionen der organischen Synthese, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, s. 900
- [32] Othmer, K., 1938. Encyclopedia of Chemical Technology, Second edition, 16, 795-804
- [33] Hadjoudis, E., Moustakali, M., I., and Xexakis, J., 1979. Israel J. of Chem., 202-207
- [34] Tekman, Ş., Öner, N., 1994. İ.Ü. Yayınları Genel Biyokimya Dersleri
- [35] C. Spinu ve A. Kriza, 2000. Acta Chim. Slov., 47, 179-185
- [36] Pfeiffer, P., Breith, E., Lobbe, E., Tsumaki, T., 1933. Annalen der Chemie, 503, 84
- [37] Serron, S. A. vd. 1997. Organometallics, 16, 5120-5123
- [38] Gaber M. and Issa R.M., 1989. Thermochimica Acta, 155, 309-316
- [39] Reddy K.H. and Lingappa, 1994. Y. Indian Journal of Chemistry, A33, 919-923
- [40] Kuduk J., 1994. Transition Metal Chemistry, 19, 296-298
- [41] Chen D., Martell A.E., Sun Y., 1989. Inorganic Chemistry, 28, 2647-2652
- [42] Isse, A. A., Vianello, A. E., 1991. J. Mol. Catal. 70, 197
- [43] Felicio, R.C., Cavalheiro, E. T. G., Dockal, E.R., 2001. Polyhedron, 20, 261-268
- [44] Eichhorn, E., Reicker, A., Speise, B., Stahl, H., 1997. Inorg. Chem., 36, 3307

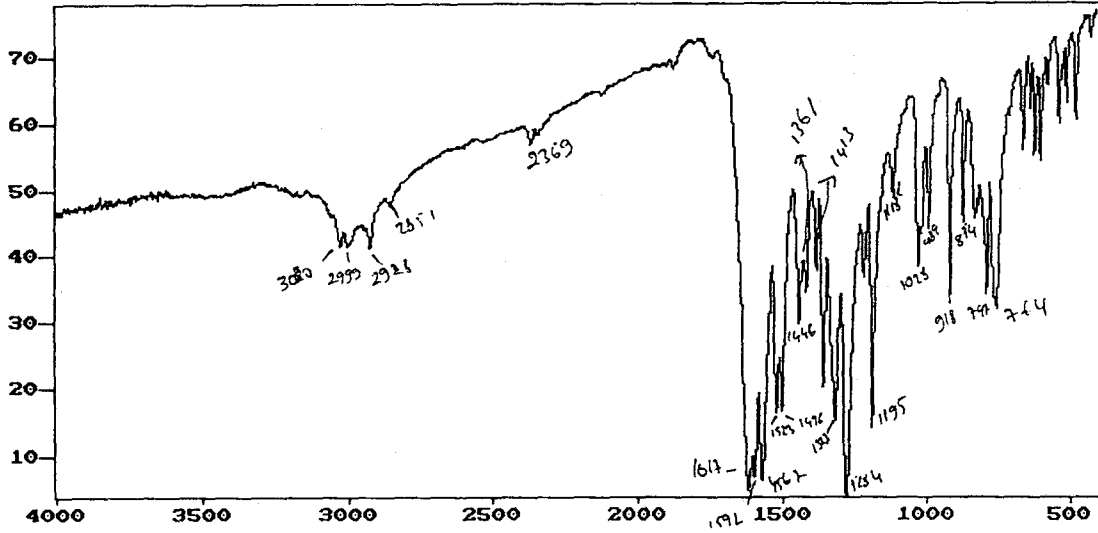
- [45] Botteghi, C., Paganelli, S., Schionato, A., Boga, C.J., 1991. J. Mol. Catal., 66,7
- [46] Xu, D., Chen, B. K., Cheng, C. K., Miki, N., 1989. Bull. Chem. Soc. Jpn. 62, 2384
- [47] Wu, Z. Y., Xu, D. J., Feng, Z. X., 2001. Polyhedron, 20,281-284
- [48] Dutta, R. L., Das, B. R., 1988. J. Sci. Ind. Res., 47, 547
- [49] Zanello, P., Tamburim, S., Vigato, P. A., Mazzochin, G. A., 1987. Coord. Chem. Rev., 77,165
- [50] Dey, K., Maiti, R.K., Bhar, J.K., 1998. Transition Met. Chem. 6, 346
- [51] Ueno, K., Martell, A.E., 1955. J. Phys. Chem. 59, 998
- [52] Dudek, G.O., Holm, R.H., 1961. J. Am. Chem. Soc. 83, 2099
- [53] McCarthy, P.J., Martell, A.E., 1967. Inorg. Chem. 6, 781
- [54] Deshmukh, K.K., Hundekar, A.M., Patil, S.D., Rose, C.I., Sen, D.N., 1979. J. Ind. Chem. Soc. 56, 785
- [55] Moazzam, M., Parrick, J., 1988. J. Pure Appl. Sci. 7, 25
- [56] Haider, S.Z., Hashem, A., Malik, K.M.A., Hursthouse, M.B., 1981. J. Bangladesh Acad. Sci. 5, 85
- [57] Bruins, D., Weaver, D.L., 1970. Inorg. Chem. 9, 130
- [58] Haider, S.Z., Hashem, A., Malik, K.M.A., Hurthouse, M.B., 1980. J. Bangladesh Acad. Sci. 4, 139
- [59] Opozda, E. M., Lasocha, W., Gajda, B. W., 2003. Journal of Molecular Structure 657, 199-205
- [60] Fonseca M. H. vd. 2003. Inorganica Chimica Acta 352, 136-142
- [61] Kovac, V. vd. 2004. Journal of Molecular Structure 687, 107-110

- [62] Abd-Elzaher, M., 2001. Journal of Chinese Chemical Society, 48, 153-158
- [63] Junk, P. C. Smith, M. K., 2003. Polyhedron 22, 331-336
- [64] Combes, A., Combes, C., 1889. Compt. rend., 108, 1252
- [65] Schwarzenbach, G., Litz, K., 1940. Helv. Chim. Acta, 23, 1139
- [66] (a) Morgan, G., Smith, J., J. Chem. Soc., 2030 (1925) (b) 918 (1926)
- [67] Brezina, F., vd. 1998. Acta Universitatis Palackianae Olomucensis Chemica, 37, 7-10
- [68] Joseph, S., Radhakrishnan, P.K., 1999. Polyhedron, 18, 1881-1884
- [69] Spinu, C., Kriza, A., 2000. Acta Chim. Slov. 47, 179-185
- [70] Khandar, A. A., Yazdi, S. A. H., 2003. Polyhedron 22, 1481-1487
- [71] Pucci, D. vd., 2004. Inorganica Chimica Acta 357, 495-504
- [72] Böttcher, A., vd., 1997. Inorg. Chem. 36, 2498-2504
- [73] Chandra, S., Gupta, K., 2001. Indian Journal of Chemistry, vol 40A, July, 775-779
- [74] Boghaei, D.M. ve Mohebi, S., 2002. Tetrahedron, 58, 5357-5366
- [75] Keypour, H. vd. 2002. Molecules, 7, 140-144
- [76] Yıldırım L. T. vd. 2002. Cryst. Res. Technol. 37, 1344-1351
- [77] Casal, C. V. vd. 2002. Simec-02, Santiago de Compostela, 2-6 June
- [78] Bian, H. B. vd. 2003. Polyhedron, 22, 2927-2932
- [79] Cai, Y. P. vd. 2001. Journal of Organometallic Chemistry, 628, 99-106
- [80] Radecka, W. vd. 1998. Polyhedron, vol.17, no. 9, 1477-1480

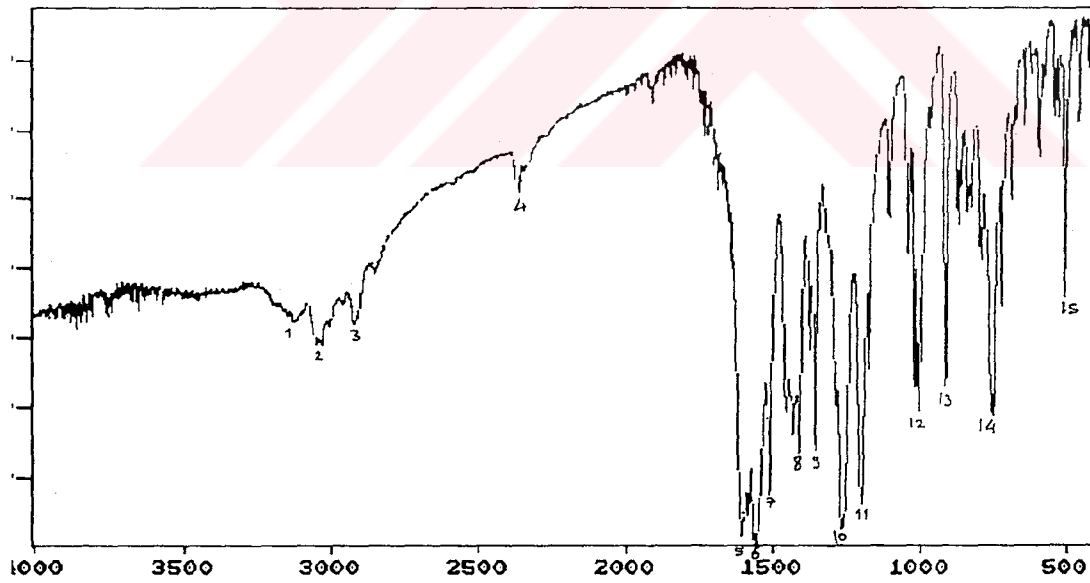
- [81] Boskovic, C., vd. 2002. Inorganic Chemistry Communications, 5, 881-886
- [82] Xie, W., vd. 1999. Inog. Chem. 38, 2541-2543
- [83] Ramesh, R., 2004. Inorganic Chemistry Communications, 7, 274-276
- [84] Timmons, J. H., vd. 1980. Inorganic Chemistry, 19, 3553-3557
- [85] Macho, V., vd. 2004. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 209, 69-73
- [86] Castillo, I., vd. 2003. Journal of Molecular Structure, 657, 25-35
- [87] Kano, S., vd. 2003. Inorganica Chimica Acta, 349, 6-16
- [88] Krygowski, T.M., vd. 1997. J. Phys. Chem. A 101, 9399
- [89] Ozkar, S., vd. 2004. Journal of Molecular Structure, 688, 207-211
- [90] Vicente, M., vd. 2000. Eur. J. Inorg. Chem., 1015-1024



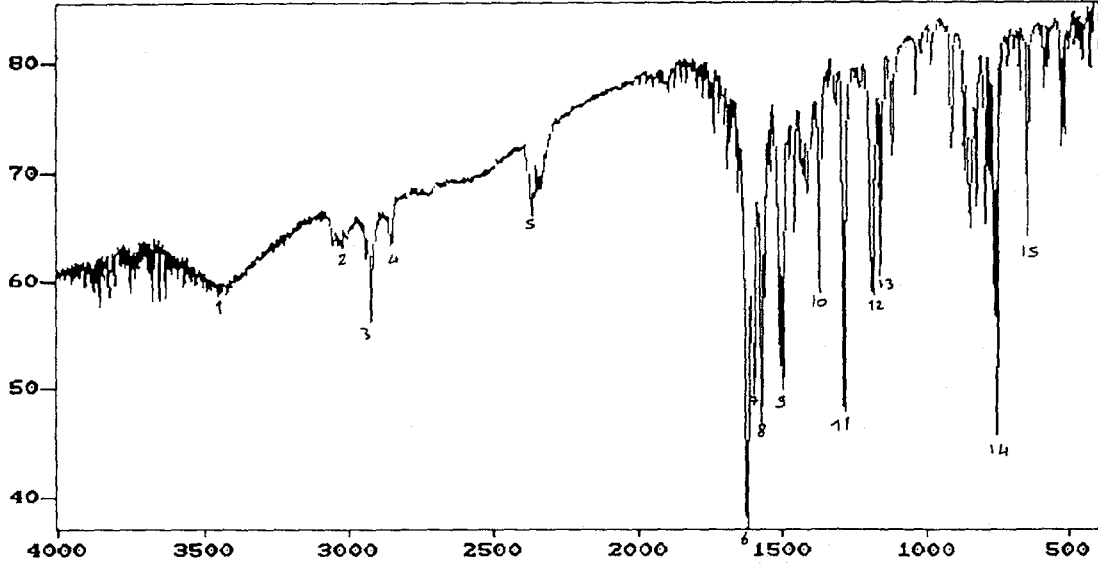
SPEKTRUMLAR



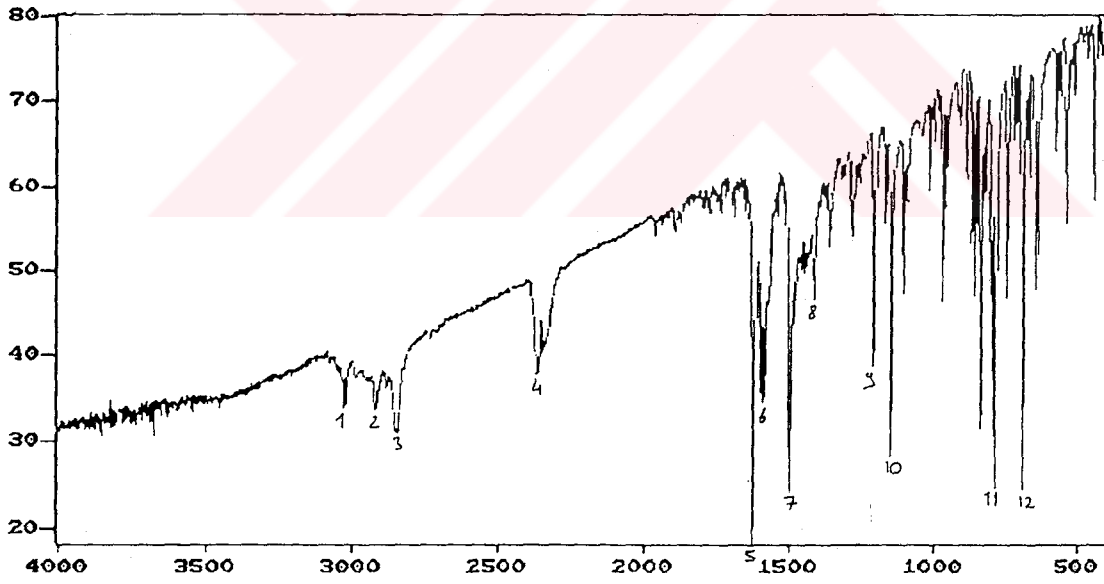
Bileşik 1 in IR spektrumu



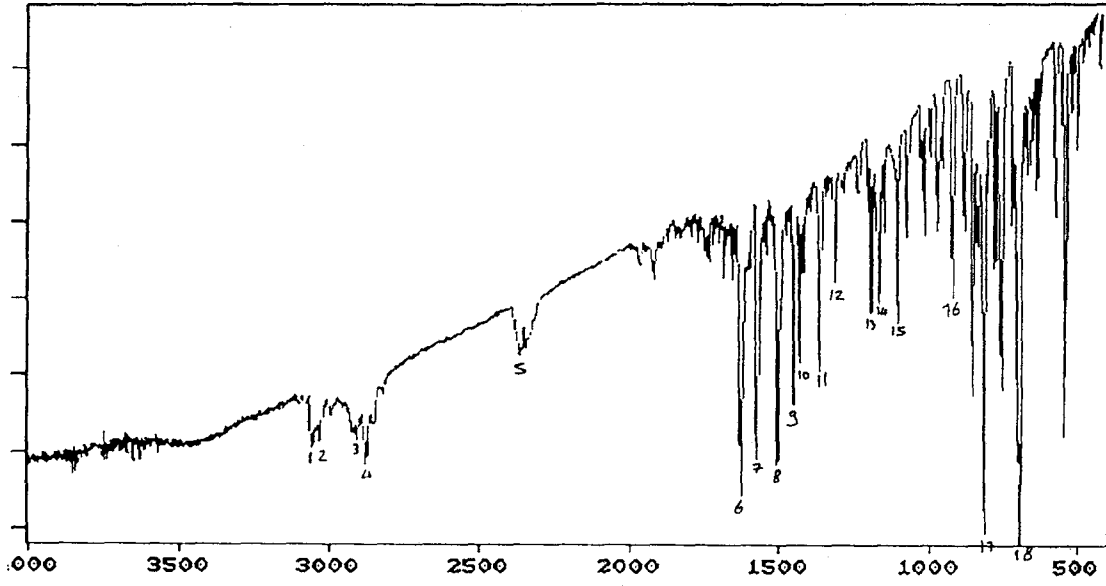
Bileşik 2 nin IR spektrumu



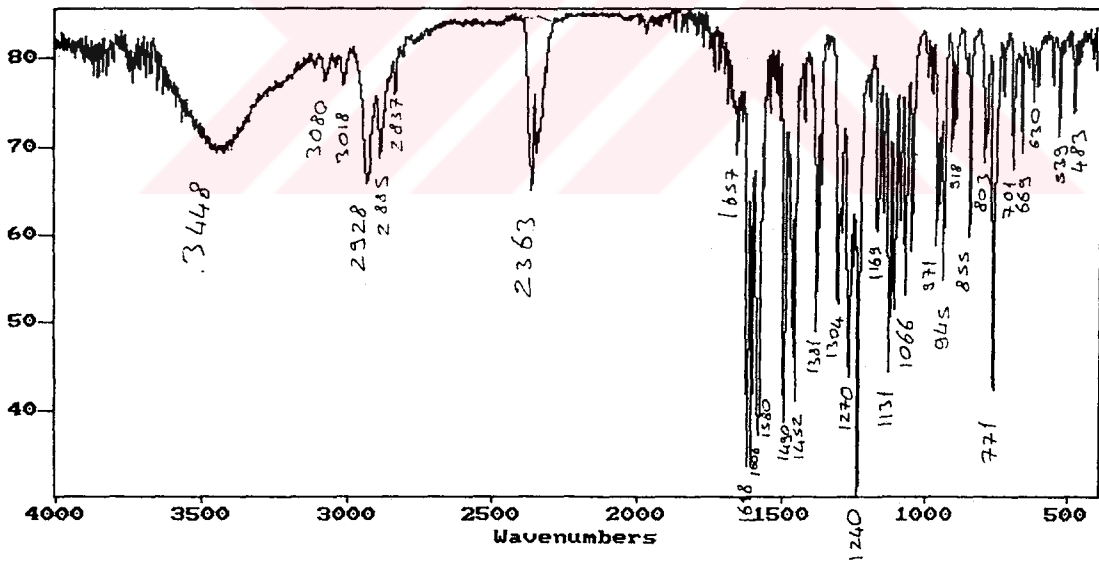
Bileşik 3 ün IR spektrumu



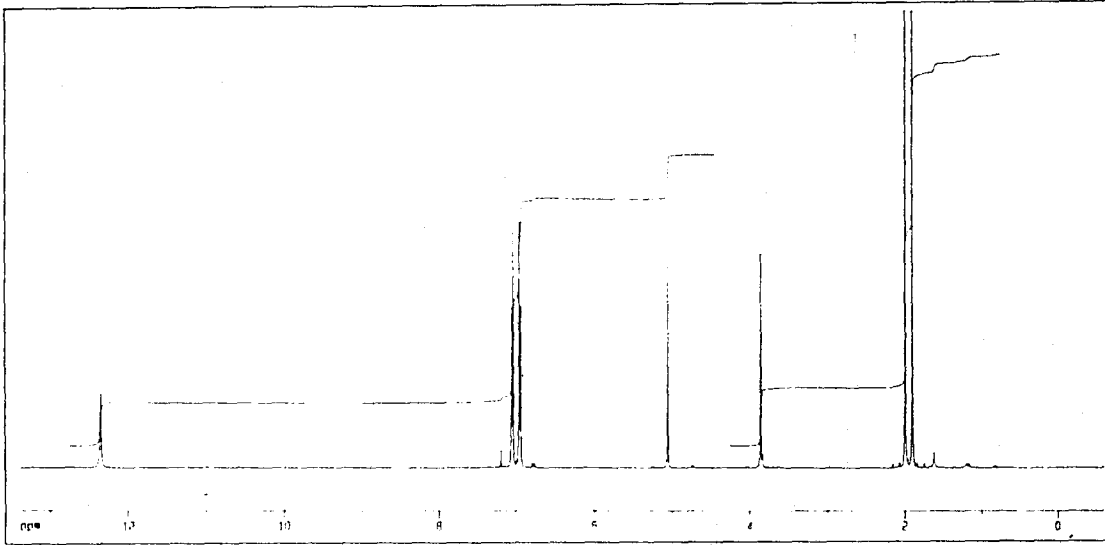
Bileşik 4 ün IR spektrumu



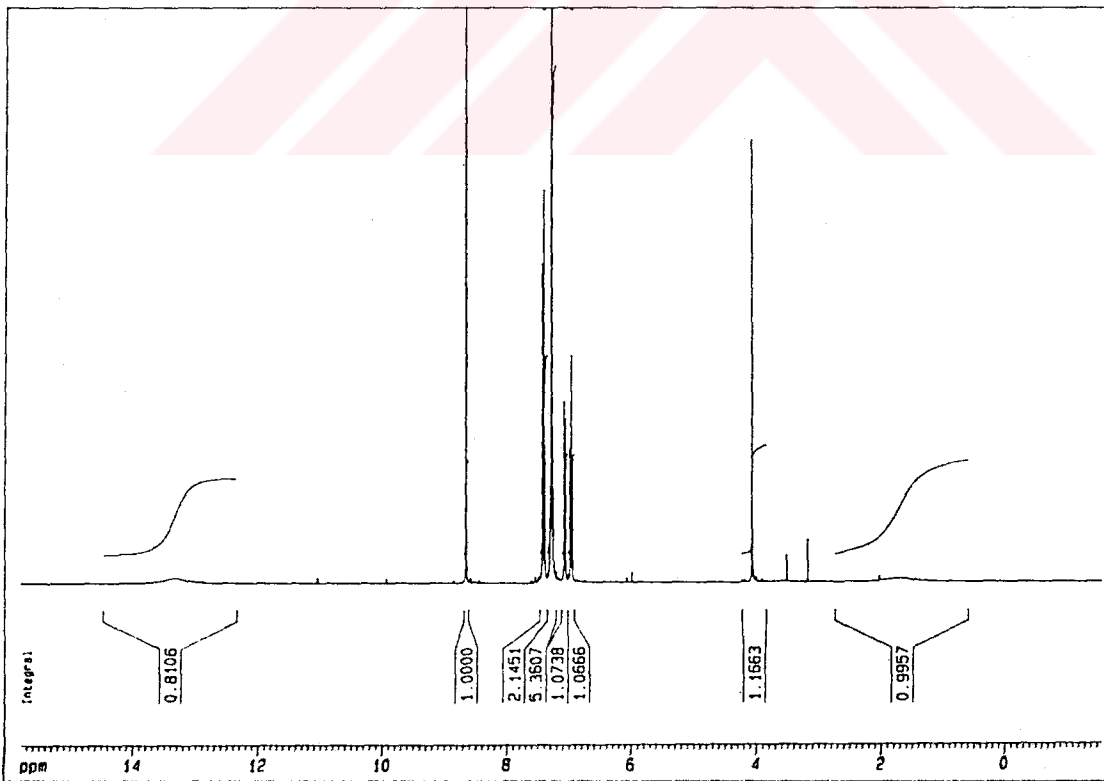
Bileşik 5 in IR spektrumu



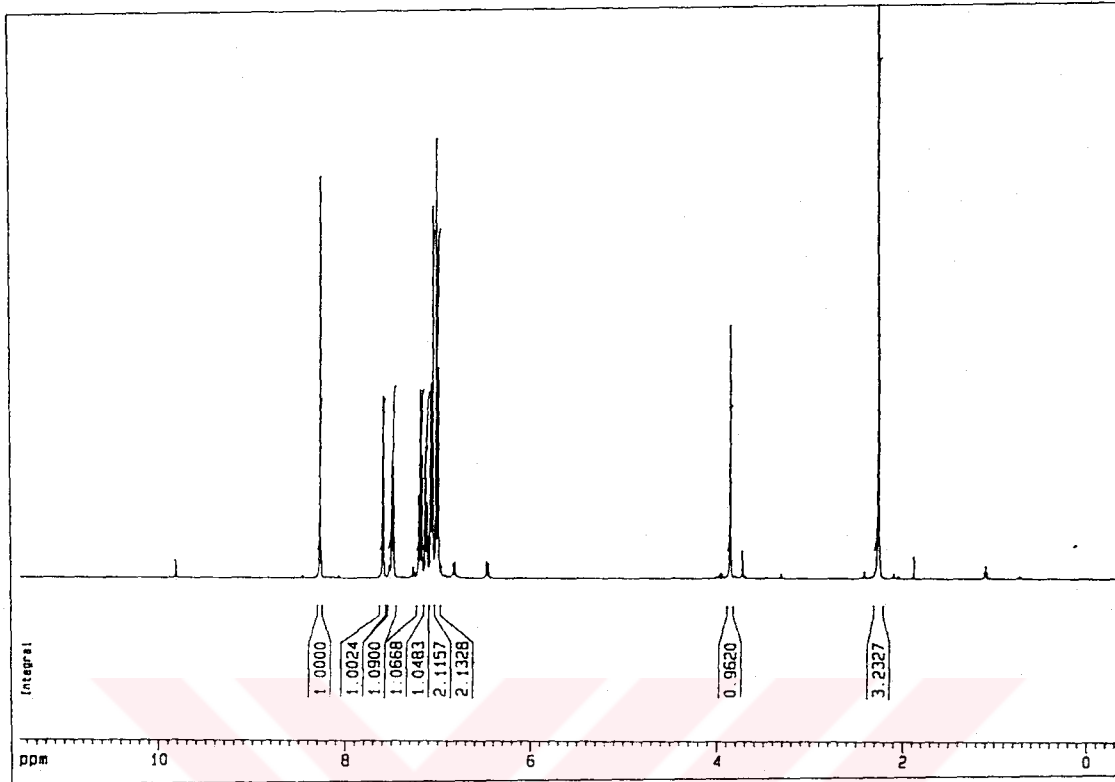
Bileşik 6 nin IR spektrumu



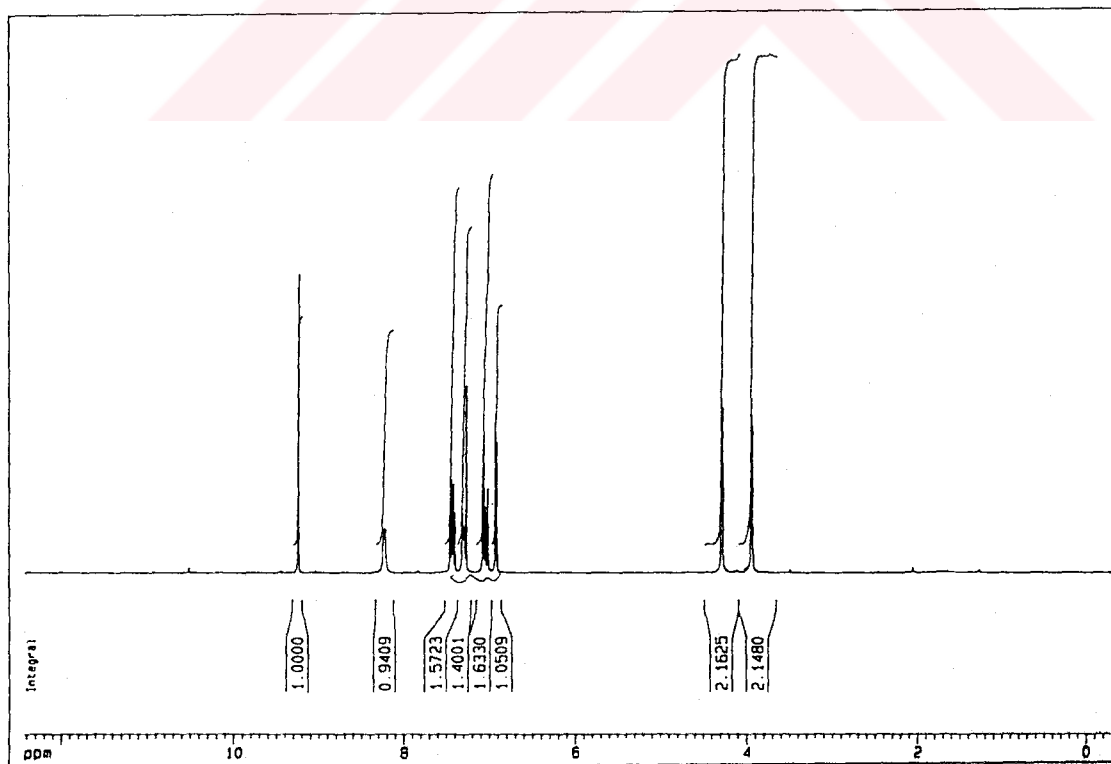
Bileşik 1 in NMR spektrumu



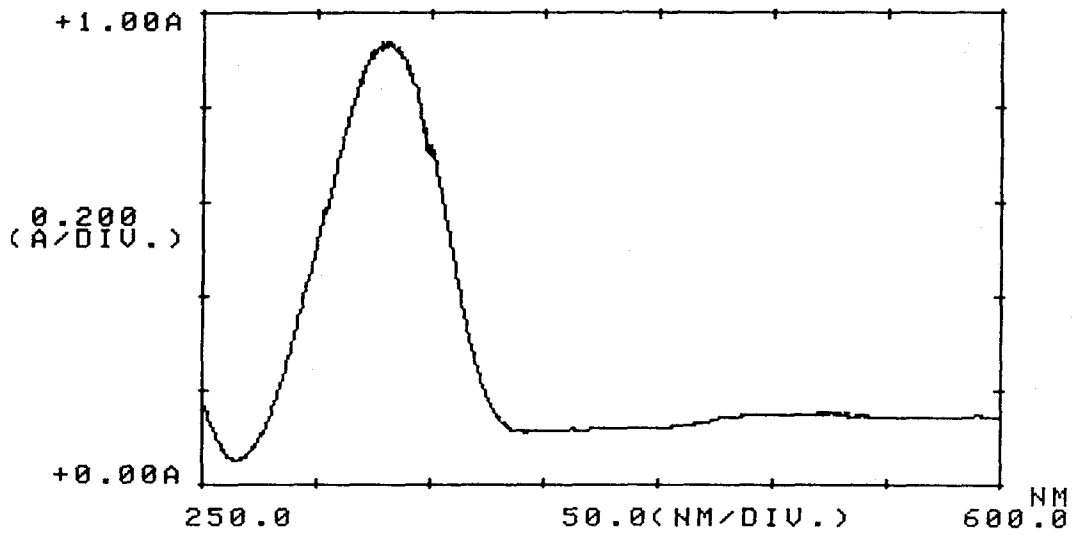
Bileşik 3 ün NMR spektrumu



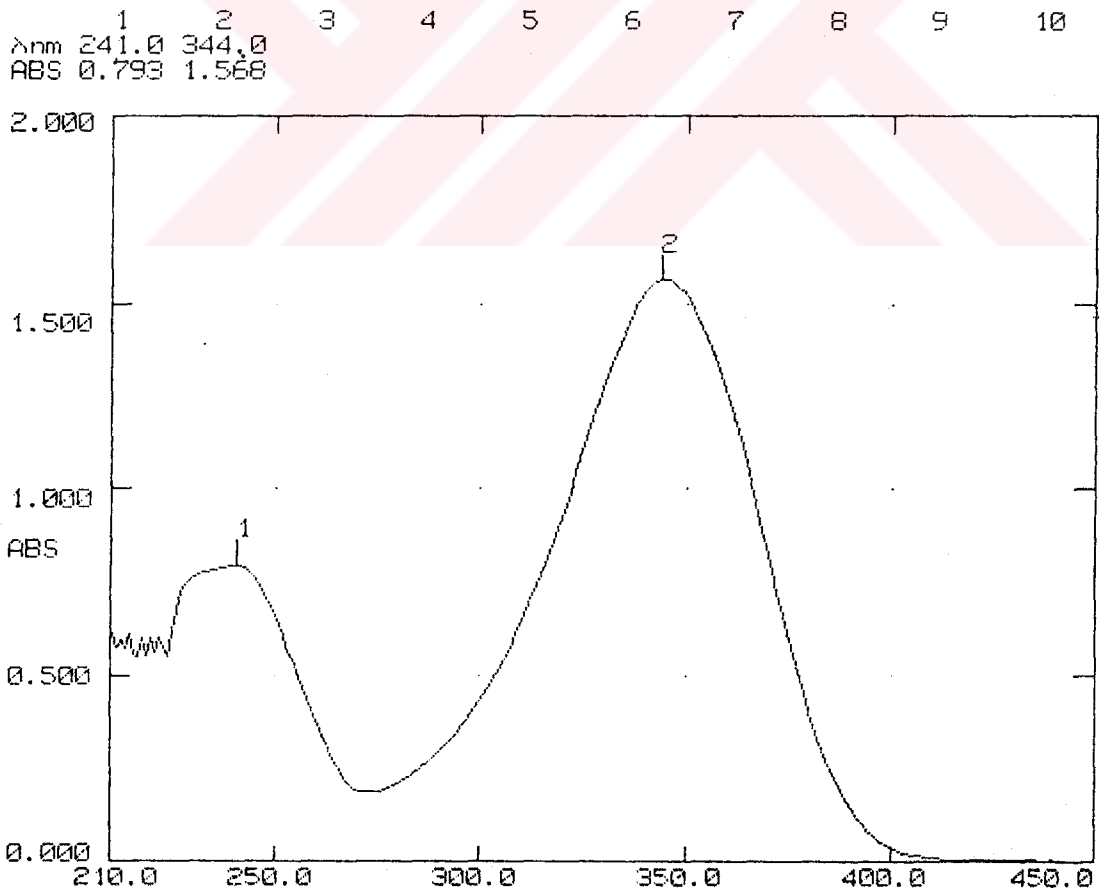
Bileşik 4 ün NMR spektrumu



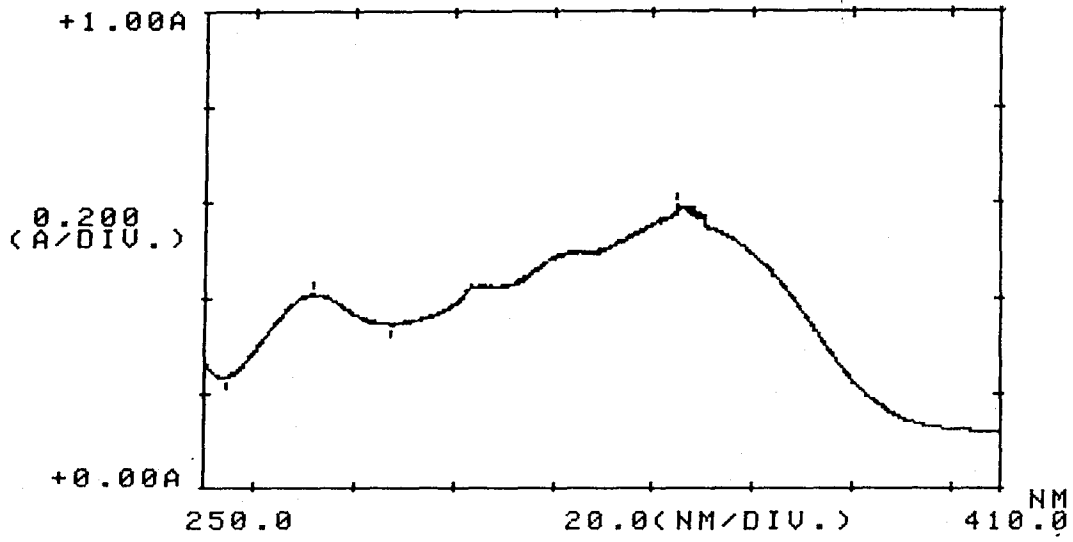
Bileşik 6 nın NMR spektrumu



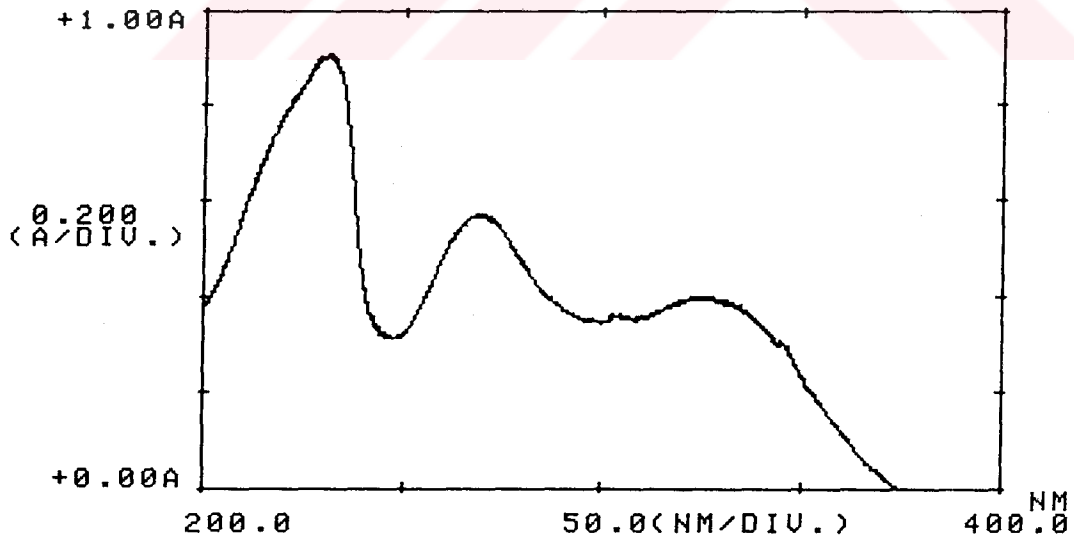
Bileşik 1 in UV spektrumu



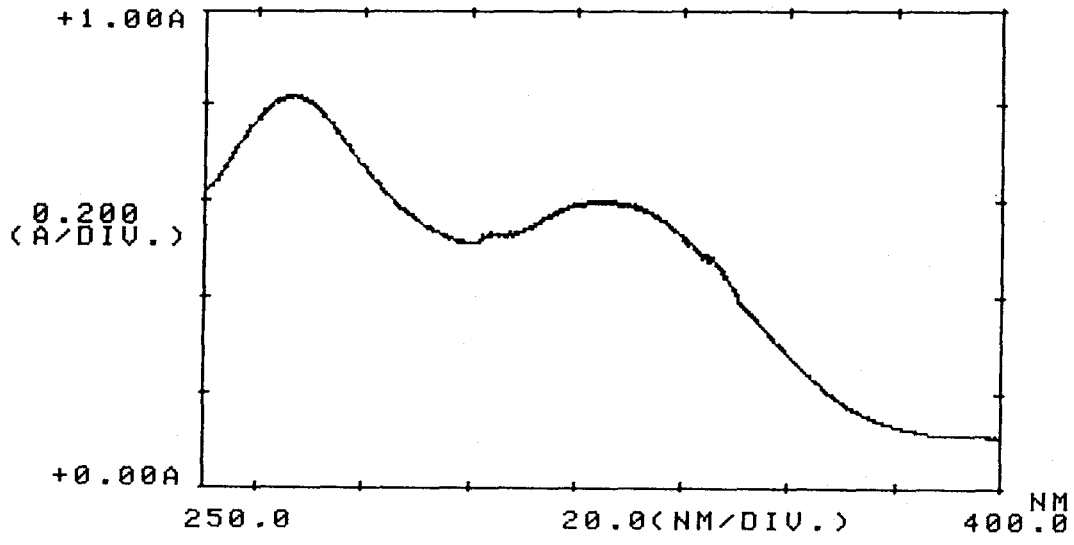
Bileşik 2 nin UV spektrumu



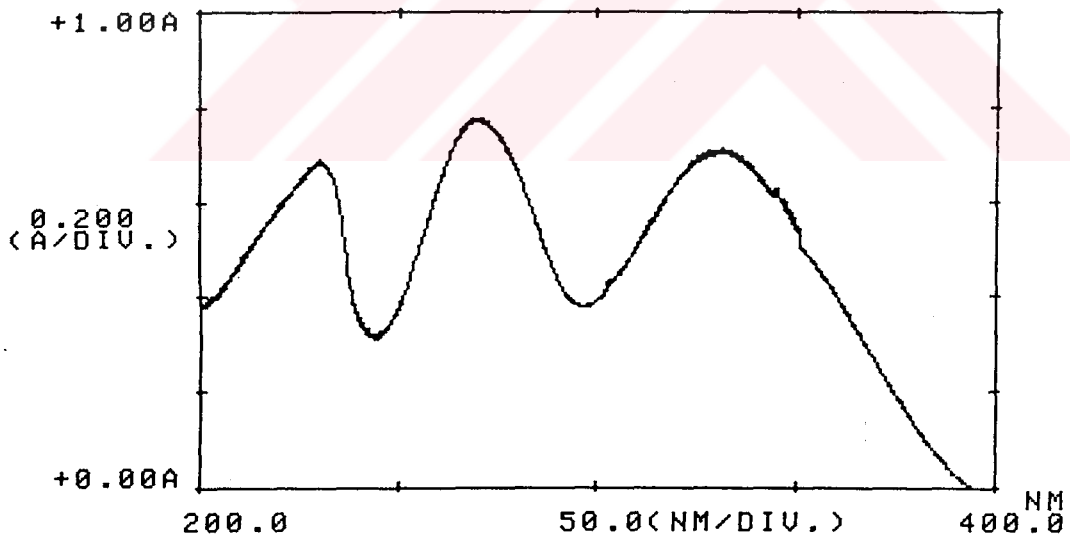
Bileşik 3 ün UV spektrumu



Bileşik 4 ün UV spektrumu



Bileşik 5 in UV spektrumu



Bileşik 6 nin UV spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Diyarbakır'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Diyarbakır'da, üniversite öğrenimimi ise Ankara'da ODTÜ Fen Edb. Kimya bölümünde yaptım. 2001 yılında bu bölümden mezun oldum. Aynı yıl DÜ FBE Kimya anabilim dalında Yüksek Lisans yapmaya başladım. 2001 yılında M.E.Bakanlığı'nda öğretmen olarak çalışmaya başladım. Halen öğretmenlik mesleğini devam ettirmekteyim.

